



**Luis Miguel Rino  
Cerveira da Silva**

**Estudos ópticos de complexos de níquel e azoto em  
diamantes sintéticos crescidos a alta pressão e  
temperatura**





**Luis Miguel Rino  
Cerveira da Silva**

**Estudos ópticos de complexos de níquel e azoto em  
diamantes sintéticos crescidos a alta pressão e  
temperatura**

tese apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Física, realizada sob a orientação científica do Prof. Doutor Armando José Trindade das Neves, Professor Associado do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

## **o júri**

presidente

**Prof. Doutora Maria Hermínia Deulonder Correia Amado Laurel**  
Professora Catedrática da Universidade de Aveiro

**Prof. Doutora Maria Celeste da Silva do Carmo**  
Professora Catedrática da Universidade de Aveiro

**Prof. Doutor João Manuel de Sá Campos Gil**  
Professor Associado da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

**Prof. Doutora Olinda Maria Quelhas Fernandes Conde**  
Professora Associada da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa

**Prof. Doutor Armando José Trindade das Neves**  
Professor Associado da Universidade de Aveiro

**Prof. Doutora Maria de Fátima Guimarães Cerqueira**  
Professora Associada da Universidade do Minho

## **agradecimentos**

Seria impossível expressar nesta página os meus agradecimentos a todos aqueles que contribuíram para tornar este trabalho possível. Ainda assim, tentarei satisfazer um mínimo de decência, e deixar algumas palavras de apreço.

Não existe reconhecimento suficiente, que expresse o carinho com que os meus pais, Manuel e Odete, sempre me brindaram. Ou o apoio, sempre presente ao longo dos anos, de criança a adulto, nunca importando as circunstâncias. Nenhum filho pode pedir mais, ou melhor. Ou querer mais sorte, do que ter a Manuela como companheira e esposa. Sem eles, nunca teria aqui chegado.

Ao longo dos anos, tive o prazer de conviver com mestres e colegas que muito contribuíram para a minha formação profissional e pessoal. De todos eles destaco dois. A minha colega, Maria do Rosário, por me ter demonstrado que ensinar é das mais nobres formas de aprender, bem como pela sua preciosa ajuda na revisão desta tese. O meu orientador, Armando Neves, cujos conselhos científicos e pragmatismo muito contribuíram para o desenrolar deste trabalho. A ambos, o meu sincero obrigado.

Seria da maior injustiça não referir uma pessoa que confiou nas minhas capacidades e me apresentou ao fascinante mundo da investigação em diamante. Refiro-me à Prof. Helena Nazaré, minha professora durante a licenciatura e orientadora no início da carreira académica.

Por último, mas não com menos sentimento, agradeço a todos os técnicos do Departamento de Física desta universidade, pelo apoio incondicional e elevado profissionalismo com que sempre responderam às mais variadas solicitações da minha parte.

## palavras-chave

Diamante, HPHT, níquel, agregação, azoto, defeitos pontuais, espectroscopia óptica, absorção, luminescência, compressão uniaxial, recozimento

## resumo

Nos finais dos anos noventa, verificou-se que aquecendo diamantes naturais de cor castanha-pálida, logo sem significativo valor comercial, a temperaturas e pressões elevadas se obtinham cristais com características semelhantes aos valiosos diamantes transparentes. Por outro lado, avanços na síntese por HTHP de monocristais, permitem actualmente crescer diamantes com qualidade de pedra preciosa e dimensões da ordem do carat a custos compatíveis com a exploração comercial. A única forma de os diferenciar dos diamantes naturais é a utilização de técnicas de espectroscopia óptica, que permitem distinguir os centros característicos do processo de síntese e das transformações a que o cristal foi sujeito, durante os tratamentos a pressão e temperatura elevadas. Acresce que, desde o início do século XXI, se assiste a um interesse crescente em aplicações electrónicas e fotónicas baseadas em diamantes sintéticos.

A capacidade de produzir industrialmente cristais com propriedades específicas, exige um controlo rigoroso da dopagem intencional e das impurezas incorporadas durante o processo de crescimento, tanto em espécie como em quantidade. É fundamental conhecer a influência dos diferentes defeitos nas propriedades electrónicas e quais as formas de activar ou eliminar esses efeitos. Das impurezas que surgem em diamantes crescidos por HPHT destacam-se aquelas que estão presentes nos materiais usados como solventes/catalizadores (níquel) e na câmara de crescimento (azoto), que dão origem a diferentes centros ópticos e magnéticos. Tratamentos térmicos posteriores permitem alterar significativamente a forma como estas impurezas estão presentes e dessa maneira alterar os efeitos nas propriedades ópticas e electrónicas do cristal.

Neste trabalho, descreve-se o estudo de vários centros opticamente activos que são observados em diamantes, crescidos por HTHP na presença de níquel, quando são posteriormente aquecidos a temperatura e pressão elevadas. Aparecem na fase inicial do recozimento, mas desaparecem para temperaturas mais elevadas.

Tem-se como objectivo caracterizar esses centros, pelo estudo das suas propriedades ópticas, e clarificar a sua relação com os centros observados após o crescimento a baixa temperatura. Alguns dos centros transientes observados exibem efeitos que sugerem a sua existência em diferentes estados de carga. Assim, procurou-se estudar a influência da concentração de azoto nestes efeitos. Pretendeu-se ainda estabelecer a ligação com os centros magnéticos observados por EPR nas mesmas amostras.

**keywords**

Diamond, HPHT, nickel, nitrogen, aggregation, point defects, optical spectroscopy, absorption, luminescence, uniaxial stress, heat treatment

**abstract**

In the late Nineties, was verified that heating natural diamonds of brown-pale color, therefore without significant commercial value, at high temperatures and pressures, results in crystals with similar characteristics to the valuable transparent diamonds. On the other hand, advances in the synthesis for HTHP mono-crystals, currently allow the growing of diamonds with gem quality and dimensions of the order of carat, at compatible costs with commercial exploration. The only way to differentiate them of natural diamonds is the use of optical spectroscopy techniques that allows distinguishing the characteristic centers from the process of synthesis and transformations that the crystal was subject, during the treatments at high pressure and temperature. Moreover, since the beginning of XXI century, the interest in synthetic diamond based electronics and photonics applications is highly increasing.

The capacity to industrially produce crystals with specific properties, demands a rigorous control of the intentional doping and of the impurities incorporated during the growth process, as much in species as in amount. The knowledge of the influence from the different defects in the electronic properties and how to activate or to eliminate these effects, it's crucial. In diamonds grown by the HPHT method, the impurities are due to the materials used as solvent/catalysts (nickel) and present in the growth chamber (nitrogen), giving rise to different optic and magnetic centers. Subsequent thermal treatments significantly modify the impurities structure therefore modifying the optic and electronic properties of the crystal.

This work describes the study of some optically active centres observed in diamonds (grown by the HTHP method in the presence of nickel) after high temperature and pressure treatments. They appear in the initial stage of the annealing, but disappear for higher temperatures.

The main goal was to characterize these centres, by studying its optical properties, and to clarify its relation with the centres observed after the growth at low temperature. Some of the observed transient centres show effects that suggest its existence in different charge states. Thus, the influence of the nitrogen concentration in these effects was studied. It was also intended to establish the linking (if any) with the magnetic centres observed by EPR in the same samples.

# Índice de Conteúdos

<i>Índice de Conteúdos</i> .....	<i>i</i>
<i>Lista de tabelas</i> .....	<i>v</i>
<i>Lista de Figuras</i> .....	<i>vii</i>
<i>Lista de publicações produzidas no âmbito desta tese</i> .....	<i>xi</i>

## *Capítulo 1*

<i>O Diamante</i> .....	<i>1</i>
1.1. Introdução .....	2
1.2. O diamante na natureza .....	4
1.3. A síntese do diamante .....	5
1.3.1. Síntese a altas pressões e temperaturas .....	6
1.3.2. Defeitos em diamantes sintéticos crescidos por HPHT .....	10
1.4. O diamante na indústria .....	13
1.5. Motivação deste estudo .....	15

## *Capítulo 2*

<i>O estudo de defeitos pontuais em diamante</i> .....	<i>19</i>
2.1. Impurezas na rede cristalina .....	20
2.1.1. O cristal perfeito .....	20
2.1.2. Defeitos pontuais .....	24
2.2. Interacção entre a radiação e os electrões do defeito .....	26
2.3. Interacção dos electrões do defeito com a rede .....	29
2.3.1. Acoplamento linear .....	32
2.3.2. Acoplamento quadrático .....	35
2.4. A forma do espectro óptico .....	37

2.4.1.	O espectro de absorção/luminescência .....	39
2.4.2.	O espectro a baixas temperaturas .....	42
2.4.3.	Os efeitos da temperatura .....	44
<b>2.5.</b>	<b>A simetria do defeito .....</b>	<b>49</b>
2.5.1.	Simetria e degenerescência orientacional .....	49
2.5.2.	Efeitos da compressão uniaxial .....	51
2.5.3.	Cálculo dos desdobramentos devidos a tensões uniaxiais .....	52

## Capítulo 3

<i>O azoto e o níquel em diamante .....</i>	<b>57</b>
<b>3.1. Azoto .....</b>	<b>58</b>
3.1.1. Classificação tipológica .....	58
3.1.2. Azoto isolado .....	60
3.1.3. Agregados de azoto .....	62
<b>3.2. O processo de agregação .....</b>	<b>65</b>
3.2.1. O papel do Ni na agregação do azoto .....	67
<b>3.3. Níquel.....</b>	<b>68</b>
3.3.1. Ni em posição substitucional.....	68
3.3.2. Ni em posição intersticial.....	70
<b>3.4. Complexos de níquel.....</b>	<b>73</b>
3.4.1. Os centros magnéticos .....	73
3.4.2. Os centros ópticos .....	76

## Capítulo 4

<i>Centros ópticos transientes resultantes do recozimento.....</i>	<b>85</b>
<b>4.1. Caracterização das amostras .....</b>	<b>86</b>
<b>4.2. Conteúdo de azoto .....</b>	<b>88</b>
4.2.1. Espectroscopia de transmissão no IR .....	88
4.2.2. Determinação do conteúdo de azoto .....	90
4.2.3. Evolução da forma e quantidade de azoto activo no IR durante os tratamentos térmicos	



<b>4.3. Os centros ópticos .....</b>	<b>95</b>
4.3.1. Espectroscopia de Abs e PL no UV-VIS .....	96
4.3.2. Centros observados após o crescimento .....	98
4.3.3. Centros observados após o recozimento a 1600 °C em diamantes com elevado teor de azoto.....	99
4.3.4. Centros observados após o recozimento em diamantes com baixo teor de azoto.....	101
4.3.5. Recozimento isócrono a elevada pressão e temperatura em diamantes com elevado teor de azoto.....	102
<b>4.4. Os centros magnéticos .....</b>	<b>111</b>
4.4.1. Ressonância paramagnética electrónica (EPR) .....	112

## *Capítulo 5*

<b><i>O centro 2.242 eV.....</i></b>	<b><i>115</i></b>
<b>5.1. Determinação da simetria .....</b>	<b>115</b>
5.1.1. Absorção sob compressão uniaxial .....	116
5.1.2. Resultados e discussão .....	116
<b>5.2. Propriedades vibrónicas .....</b>	<b>124</b>
<b>5.3. Fotocromismo .....</b>	<b>130</b>
<b>5.4. Conclusões .....</b>	<b>140</b>

## *Capítulo 6*

<b><i>O centro 1.660 eV.....</i></b>	<b><i>143</i></b>
<b>6.1. Dependência com a excitação.....</b>	<b>143</b>
<b>6.2. Determinação da simetria .....</b>	<b>145</b>
<b>6.3. Propriedades vibrónicas .....</b>	<b>155</b>
<b>6.4. Estudo do estado excitado .....</b>	<b>158</b>
6.4.1. O tempo de vida da transição .....	158
6.4.2. Fotoluminescência resolvida no tempo (TRPL).....	160
<b>6.5. Conclusões .....</b>	<b>163</b>

## ***Capítulo 7***

<b><i>O centro 2.429 eV .....</i></b>	<b><i>165</i></b>
<b><i>7.1. Determinação da simetria .....</i></b>	<b><i>165</i></b>
<b><i>7.2. Propriedades vibrônicas .....</i></b>	<b><i>171</i></b>
<b><i>7.3. Relação com centro 1.660 eV .....</i></b>	<b><i>174</i></b>
7.3.1. Excitação da fotoluminescência (PLE) .....	174
7.3.2. Resultados experimentais .....	175
<b><i>7.4. Conclusões .....</i></b>	<b><i>176</i></b>

## ***Capítulo 8***

<b><i>Conclusões .....</i></b>	<b><i>179</i></b>
--------------------------------	-------------------

<b><i>Bibliografia .....</i></b>	<b><i>183</i></b>
----------------------------------	-------------------

# Lista das tabelas

1.1: Propriedades termodinâmicas do diamante e da grafite.....	3
2.1: Classes cristalográficas e respectivos sub grupos não cúbicos de degenerescência orientacional, do grupo de simetria $O_h$ .....	50
2.2: Orientações possíveis de um centro de simetria $C_{3v}$ numa rede cúbica de simetria $T_d$ .....	53
3.1: Caracterização tipológica dos diamantes.....	58
3.2: Lista dos centros magnéticos observados após o recozimento de diamantes crescidos na presença de Ni.....	74
4.1: Características do crescimento e posteriores tratamentos térmico aplicados aos diamantes utilizados neste trabalho.....	87
4.2: Concentração das diferentes formas de azoto presentes numa selecção das amostras utilizadas neste estudo.....	92
4.3: Resumo das características das “novas” linhas observadas em absorção num diamante recozido a 1600 °C.....	100
4.4: Comportamento, com a evolução da temperatura de recozimento, das linhas observadas no espectro de absorção. ....	104
4.5: Centros observados (EPR) após o crescimento e durante o processo de recozimento.....	113
5.1: Taxas de desvio e respectivas intensidades relativas, das componentes do desdobramento da LZF do centro 2.242 eV.....	121
6.1: Expressões para o cálculo das intensidades relativas de cada componente do desdobramento.....	152
6.2: Taxas de desvio e respectivas intensidades relativas das componentes do desdobramento da LZF do centro 1.660 eV.....	154
7.1: Taxas de desvio e respectivas intensidades relativas das componentes do desdobramento da LZF do centro 2.429 eV.....	169



# Lista das Figuras

1.1: Representação esquemática da estrutura do diamante e da grafite. ....	4
1.2: Diagrama de fases do carbono evidenciando as zonas onde é possível obter diamante e o respectivo método de crescimento. ....	6
1.3: Diagrama de fases do carbono e do sistema Ni-C. ....	8
1.4: Esquema de uma célula de crescimento utilizada na síntese de diamantes pelo método HPHT. ....	9
2.1: Estrutura cristalina do diamante e esquema da primeira zona de Brillouin. ....	21
2.2 Estrutura de bandas dos estados de energia electrónica permitidos para um cristal perfeito de diamante. ....	22
2.3: Curvas de dispersão de fonões no diamante e respectiva densidade de modos. ....	24
2.4: Diagrama esquematizando várias transições envolvendo estados electrónicos do defeito. ....	27
2.5: Diagrama esquemático de um exemplo de relaxação da rede devido a uma transição electrónica entre estados de um defeito. ....	30
2.6: Formas da função de Voigt. ....	38
2.7: Diagrama das coordenadas de configuração, para uma transição entre um estado inicial e um estado final, no caso do acoplamento a um modo de vibração considerando apenas os termos lineares (a) ou adicionando os termos quadráticos (b) do potencial de acoplamento. ....	41
2.8: Diagrama exemplificando o alargamento da banda vibrónica para vários valores de $S$ , para temperaturas próximas de zero, segundo o modelo do acoplamento linear. ....	43
2.9: Comportamento com a temperatura da probabilidade de transição entre estados separados por $p$ quantas de vibração. ....	45
3.1: Espectros de IR típicos para várias formas de azoto presentes em diamante. ....	59
3.2: Diagrama mostrando a posição dos átomos de azoto relativamente aos átomos de carbono em diamantes do tipo Ib, do tipo IaA e do tipo IaB. ....	61
3.3: Diagrama resumindo o processo de agregação dos átomos isolados de azoto em aglomerados de vários átomos. ....	66
3.4: Espectros de absorção de diamantes sintéticos crescidos na presença de níquel. ....	70
3.5: Espectros ópticos de absorção na zona dos centros 1.885 eV e 1.693 eV. ....	77
3.6: Espectros de absorção dos centros 1.693 eV, 1.885 eV, 2.51 eV, 2.621/2.626 e 2.650/2.656 eV. ....	79
3.7: Espectros de absorção do centro 3.1 eV e de PL do centro 2.56 eV. ....	79
3.8: Evolução dos espectros de absorção dos centros 1.563 eV, 2.201 eV, 2.268 eV e 2.590/2.596 eV, após recozimentos a 1700 °C, 1900 °C e 2000 °C. ....	81
4.1: Montagem experimental utilizada nas experiências de transmissão na zona do IR. ....	88
4.2: Espectros de IR, típicos de um diamante sintético crescido pelo método de HPHT ( $T \sim 1500$ °C) utilizando uma liga de Ni como solvente/catalizador. ....	89

4.3: Evolução do sinal observado no IR após o crescimento e subsequentes recozimentos.....	91
4.4: Variação da concentração das formas de azoto em função da temperatura de crescimento e de recozimento e agregação de átomos isolados de azoto dando origem a pares de azoto $N_A$ .....	94
4.5: Montagem experimental utilizada nas experiências de Abs e PL na gama expectral do visível e ultravioleta próximo.....	96
4.6: Espectros de Abs e PL típicos de diamantes crescidos a baixa temperatura ( $T < 1500$ °C) na presença de fixadores de azoto. ....	98
4.7: Espectro de Abs entre 1.6-2.7 eV de um diamante com concentração de azoto elevada, recozido à temperatura de 1600 °C.....	99
4.8: Espectro de PL para dois comprimentos de onda de excitação diferentes (457.9 nm e 501.7 nm) de um diamante recozido a 1600 °C.....	101
4.9: Espectros de Abs entre 1.2-3.2 eV de um diamante com concentração de azoto reduzida, recozido a 1550 °C e 1700 °C. ....	102
4.10: Espectros de Abs entre 1.5 eV e 2.7 eV após cada tratamento térmico a que a amostra foi submetida. ....	103
4.11: Evolução dos espectro de Abs de algumas transições de fraca intensidade do grupo 3 após as várias fases de recozimento. ....	106
4.12: Análise em Abs e PL dos espectros da linha observada a 1.532 eV.....	107
4.13: Evolução dos espectros de Abs dos centros H2 e H3 após as várias fases de recozimento.....	108
4.14: Evolução dos espectros ópticos de Abs das linhas $d-g$ , em função da temperatura de observação, obtidos para a amostra recozida a 1600 °C e espectro de Abs da mesma amostra a 6K. ....	111
5.1: Espectros de Abs da LZF do centro 2.242 eV sob compressão uniaxial.....	117
5.2: Comparação entre os espectros experimentais, para as diferentes direcções de compressão/polarização, com as respectivas previsões teóricas do modelo utilizado.....	120
5.3: Comparação entre os valores obtidos experimentalmente e os calculados, da posição em energia da LZF do centro 2.242 eV, para cada direcção de compressão e respectiva polarização.....	122
5.4: Comparação entre a reconstrução da banda vibrónica do centro com LZF a 2.242 eV e o espectro experimental após recozimento a 1900 °C.....	125
5.5: Dependência com a temperatura da LZF a 2.242 eV.....	126
5.6: Estudo da dependência com a temperatura da intensidade do centro 2.242 eV.....	129
5.7: Espectros de Abs do centro 2.242, em função do tempo de iluminação e respectiva cinética de surgimento.....	130
5.8: Ciclo de aquecimento/medida utilizado nos tratamentos térmicos de baixa temperatura (70-650K) da amostra H931. ....	132
5.9: Recozimento isócrono do centro 2.242 eV.....	133
5.10: Comparação entre os resultados experimentais do “annealing” isócrono do centro e os modelos de uma reacção de primeira e de segunda ordem. ....	134

5.11: Variação da intensidade integrada da LZF após iluminação a baixa temperatura, seguida de aquecimento da amostra H931, no escuro, à temperatura de 200 K e 250 K.....	136
5.12: Diagrama de níveis de energia explicativo dos processos de transferência de carga expostos no texto.....	138
6.1: Espectros de PL da amostra H931 obtidos a 10 K sob várias excitações. ....	144
6.2: Espectros de PL, obtidos a 10 K, para excitações entre os 450-540 nm e variação da intensidade integrada em função do c.d.o. de excitação. ....	145
6.3: Espectros de PL sob tensão uniaxial para a excitação de 501.7 nm. ....	146
6.4: Comparação entre os valores obtidos experimentalmente e os calculados, da posição em energia da LZF, para cada direcção de compressão e respectiva polarização. ....	148
6.5: Variação da intensidade das componentes do desdobramento, devido à aplicação de tensões uniaxiais num centro de simetria monoclinica I, em função da orientação do oscilador $\sigma$ .....	151
6.6: Espectros experimentais, sob compressão de 1.8 GPa, para as várias direcções de compressão e respectivas polarizações. ....	153
6.7: Reconstrução da banda vibrónica do centro com LZF a 1.660 eV.....	156
6.8: Dependência com a temperatura da LZF a 1.660 eV. ....	157
6.9: Espectros de PL da amostra H929 sob excitação de 500 nm, com atrasos na detecção entre 0.1–10 ms.....	160
6.10 Variação da intensidade da LZF a 1.660 eV em função do tempo de atraso da detecção para temperaturas de 15-300 K e exemplos do ajuste da variação observada nos tempos de vida, a várias temperaturas, ao modelo descrito no texto. ....	161
7.1: Espectros de Abs da LZF do centro 2.429 eV sob compressão uniaxial. ....	166
7.2: Espectros de Abs do centro 2.429 obtidos sob tensão uniaxial. ....	168
7.3: Comparação entre os valores obtidos experimentalmente e os calculados, da posição em energia da LZF do centro 2.429 eV, para cada direcção de compressão e respectiva polarização. ....	170
7.4: Reconstrução da banda vibrónica do centro 2.424 eV. ....	172
7.5: Dependência com a temperatura da LZF a 2.429 eV. ....	173
7.6: Espectro de PLE do centro 1.660 eV, obtido a 13 K, na amostra H931 .....	175
7.7: Diagrama de níveis de energia, envolvidos nas transições observadas em Abs (centro 2.429 eV) e PL (centro 1.660 eV). ....	177





# **Lista das publicações produzidas no âmbito desta tese**

**Nickel-nitrogen complexes in synthetic diamond: the 2.429 eV luminescence system**

**L. Rino**, A. J. Neves, H. Kanda. *Diamond and Related Materials* 14 (2005) 383-388

**The 2828 cm<sup>-1</sup> C–H related IR vibration in CVD diamond**

C. J. Tang, A. J. Neves, **L. Rino**, A. J. S. Fernandes. *Diamond and Related Materials* 13 (2004) 958–964

**The effect of high-pressure–high-temperature annealing on paramagnetic defects in diamond**

R. N. Pereira, W. Gehlhoff, A. J. Neves, N. A. Sobolev, **L. Rino** and H. Kanda. *J. Phys.: Condens. Matter* 15 (2003) S2941–S2949

**Nickel-nitrogen complexes in synthetic diamond: the 1.660 eV luminescence system**

**L. Rino**, A. J. Neves, H. Kanda. *Physica B* 340-342 (2003) 94-98

**Optical studies of nickel complexes in high pressure synthetic diamond**

A. J. Neves, **L. Rino**, H. Kanda. *Diamond and Related Materials* 12 (2003) 526-530

**Annealing study of the formation of nickel-related paramagnetic defects in diamond**

R. N. Pereira, A. J. Neves, W. Gehlhoff, N. A. Sobolev, **L. Rino**, H. Kanda. *Diamond and Related Materials* 11 (2002) 623-626



## *Capítulo 1*

### **O Diamante**

“Diamonde comes from Inde and some from Arabie; that which cometh from Inde is clipped males, ye other female. The male is brown appon light shinging, ye female is whit and beutifull of coulor like Cristall. Thes diamonds is very pretious to thee and of great hardnesse, for they will grave in Iron or steele, taking no harme. If a man werre it, it strengthen him and kepith him from dreming in his sleep, from faintnes and from poyson, from wroth and chiding. It sendeth and helpeth men to great worth. It defendeth a man from his enemies, and keepeth a man in good estate when he findeth him; it comforte a man witt, and support him of ritches. And though a man do fall downe from a cart or a wale he shall not break any of his bones if the stone be on him... It destroyth Lechery; and he shall not lightly be acombred so yt he feare god. And it will keepe the seede of a mans body within a womans body, so yt the children's limmes shall not be wrong ne crooked. And it must be sett in the mettle and bore of a mans left halfe”<sup>1</sup>

---

<sup>1</sup> Extracto de um documento Anglo-Normando denominado "Sloane Lapidary" do ano de 1243 e de autor desconhecido.

## 1.1.Introdução

Desde a antiguidade que o diamante é valorizado como uma “pedra” possuidora de propriedades ímpares. O texto reproduzido na página anterior descreve-o como detentor de propriedades extraordinárias, algumas das quais sobrenaturais. Mitos à parte, é um mineral que ainda hoje requer uma longa lista de superlativos para descrever as suas propriedades de elevada importância tecnológica e comercial, encontrando-se profundamente enraizado na nossa cultura.

É a substância mais dura conhecida na natureza (10 na escala de Mohs<sup>2</sup>) sendo por isso um mineral estratégico com um papel fulcral no mercado dos super abrasivos – mais de 800 milhões de carats<sup>2</sup> (160 toneladas) [1]. Apelidado de rei das pedras preciosas, com uma inigualável combinação de brilho, luminosidade, dureza e valor, está na base da fracção mais lucrativa desta indústria – cerca de  $2 \times 10^{10}$  \$/ano [1]. O carácter de eleição do diamante, ligando tecnologia, comércio, “glamour”, ciências naturais e ciências dos materiais, fornece um ímpeto único para uma evolução contínua na investigação científica.

O diamante possui uma beleza singular. A sua estrutura simples, mas elegante (Figura 1.1a), na qual cada átomo de carbono está ligado a outros quatro num arranjo tetraédrico, resulta numa estrutura rígida muito forte. A combinação destes elementos estruturais – coincidentes com as orbitais híbridas  $sp^3$  do carbono – com a força ímpar das ligações C-C, explica grande parte das suas propriedades.

As ligações rígidas dão-lhe grande dureza e incompressibilidade bem como uma elevada condutividade térmica. Os diamantes são por vezes apelidados de “gélidos” por causa da sua excelente capacidade para conduzir calor – transmitem uma sensação de frio pois “roubam” o calor ao corpo humano. A uniformidade das ligações covalentes cria um grande hiato de

---

<sup>2</sup> Um Carat (unidade habitualmente utilizada para medir a massa dos diamantes em joalheria) equivale a 200 mg. Em termos de tamanho corresponde, por exemplo, a uma semente de milho.

energia entre as bandas electrónicas traduzindo-se numa separação energética de  $\sim 5.5$  eV (à temperatura ambiente), o que faz do diamante um isolante eléctrico, opticamente transparente numa vasta gama do espectro electromagnético – desde o ultravioleta até ao infravermelho. O empacotamento denso dos átomos resulta num índice de refacção elevado (cerca de 2.42). Este valor é notável para um material constituído por átomos de tão baixo número atómico. Junte-se ainda o facto de ser quimicamente inerte para a maior parte dos ácidos e bases, e ser um dos poucos materiais conhecidos com electroafinidade negativa.

O diamante é o resultado do arranjo dos átomos de carbono numa estrutura cúbica. Comparem-se as estruturas do diamante e da grafite (Figura 1.1), ambas constituídas unicamente por átomos de carbono [2]. Dependendo da forma como estes átomos se ligam entre si, obtemos o mais duro dos materiais ou um dos mais suaves.

	Grafite	Diamante
Entalpia ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	0	1.895
Energia livre de Gibbs ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	0	2.900
Entropia ( $\text{J K mol}^{-1}$ )	5.740	2.377
Volume específico ( $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ )	5.315	3.417
Calor específico ( $\text{J K mol}^{-1}$ )	8.527	6.113

Tabela 1.1: Propriedades termodinâmicas do diamante e da grafite determinadas à temperatura de 298.15 K e pressão de 1 bar [3].

A relação entre diamante e grafite é tanto cinética como termodinâmica. À pressão e temperatura normais a grafite é a forma cristalina mais estável do carbono. Apesar da sua entalpia ser apenas 3 kJ/mol menor que a do diamante [4], não é fácil transformar grafite em diamante. Isto deve-se à elevada energia necessária para vencer a barreira de activação da conversão entre ambas as formas de carbono. No entanto, uma vez esta barreira ultrapassada, e a estrutura cúbica formada, o processo torna-se irreversível (à temperatura e pressão normais) pois essa barreira de energia é demasiado elevada. Assim, o diamante apresenta-se como uma forma metaestável do carbono, pois possui estabilidade cinética mas não termodinâmica.

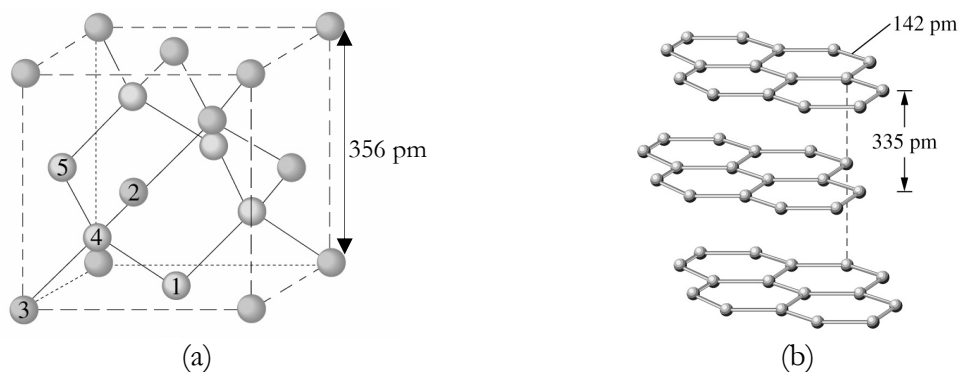


Figura 1.1: Representação esquemática da estrutura de duas formas alotrópicas do carbono: o diamante (a) e o grafite (b). As linhas finas a cheio em a) e as hastes em b) representam as ligações C-C. Em a) a numeração identifica diferentes átomos de C pertencentes à mesma estrutura tetraédrica e as linhas a tracejado são auxiliares visuais para identificar a estrutura cúbica do diamante. O tamanho dos íons relativamente às distâncias inter-iônicas não se encontra à escala.

## 1.2. O diamante na natureza

Os diamantes cristalizam a pressões e temperaturas elevadas, a grande profundidade no manto terrestre. Admite-se que se formam entre 150 a 200 km de profundidade, a temperaturas entre 900 °C e 1350 °C e a pressões de várias dezenas de GPa [5]. Com o decorrer do tempo (milhões de anos), os carbonatos aí existentes depositaram e posteriormente os átomos de carbono cristalizaram em formas tetraédricas, formando monocristais de diamante.

São transportados do manto até a superfície na forma de xenocristais, inseridos em dois tipos de rochas vulcânicas raras, denominadas de *kimberlites* e *lamproites*. Estes magmas não só se formam suficientemente fundo no manto, como ascendem à superfície com a rapidez necessária para evitar a transformação dos diamantes em grafite ou mesmo a sua dissolução no magma. Assim, a sua existência à superfície terrestre é tanto acidental como fruto da resistência à dissolução que caracteriza o diamante. Para os geólogos o estudo dos diamantes e inclusões nele contidas, revela-se uma janela de observação das condições existentes no manto a grandes profundidades, ajudando na compreensão da evolução geológica do nosso planeta.

Os primeiros diamantes foram encontrados pelo Homem na Índia à mais de 4000 anos, em leitos de rios e depósitos aluviais. Ao tempo da sua descoberta, foi a sua extraordinária dureza e brilho que os tornou notados e apreciados. Só muito mais tarde, por volta de 1700 d.C., outros depósitos foram encontrados no Brasil [6]. No entanto as descobertas dos jazigos mais importantes apenas aconteceram em 1866 na África do Sul, quando o filho de um agricultor Boher, na zona de “Orange River”, encontrou num rio uma “pedra brilhante” que se verificou ser um diamante de 21.5 Carat. Começou assim uma corrida aos diamantes, que foram sendo extraídos do leito do rio e da superfície do solo. Passou-se depois para as camadas mais interiores do solo, nas chamadas “areias amarelas”, e depois para profundidades de 20 m nas “terras azuis”. Actualmente ainda é extraído sendo igualmente minado junto ao oceano Atlântico, na foz do dito rio [7].

O diamante de origem natural é constituído pelos isótopos naturais do carbono na relação de 98.9%  $^{12}\text{C}$  e 1.1%  $^{13}\text{C}$ , possui uma densidade de  $(3.5150 \pm 0.0005) \times 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$  [8] e apresenta-se com um grau de pureza elevado. De facto, apenas o azoto e o boro foram detectados como impurezas ligadas à rede cristalina com concentrações superiores a 100 ppm (em diamante 1 ppm atómico equivale a  $2 \times 10^{17}$  átomos por  $\text{cm}^3$ ). Cerca de 25 espécies minerais foram identificadas como inclusões em cristais de diamante, mas em concentrações muito inferiores à atrás referida [9].

### 1.3. A síntese do diamante

A preciosidade do diamante levou o Homem a tentar imitar a natureza. De tal forma foi bem sucedido nesta tarefa que no virar do século XX a produção mundial de diamantes sintéticos, era estimada em 495,000,000 Carat contra os 118,000,000 Carat de diamantes naturais obtidos por extracção [10].

A maior parte destes diamantes são produzidos por processos idênticos aquele que em 16 de Dezembro de 1954, nos laboratórios da General Electric, em Schenectady NY, permitiu a H. Tracy Hall conseguir pela primeira vez com êxito, a síntese artificial do diamante [11]. O processo utilizado baseava-se na imitação das condições naturais de crescimento, existentes no manto terrestre. Foi utilizada grafite que era colocada numa prensa hidráulica, sujeita a

pressões e temperaturas elevadas, onde, com a ajuda de um catalizador metálico, cristalizava na forma de diamante no período de algumas horas. Os cristais produzidos desta forma eram pequenos (menores que 1 Carat) e de fraca qualidade óptica.

### 1.3.1. Síntese a altas pressões e temperaturas

Nas passadas de H. T. Hall vários são hoje os métodos disponíveis para sintetizar diamantes monocristalinos a pressão e temperatura elevadas [12, 13] genericamente denominados por HPHT (do inglês High Pressure High Temperature). Existem processos que permitem a conversão directa da grafite em diamante por compressão estática ou dinâmica – utilizando prensas com pressões entre 8-20 GPa e temperaturas entre 1000-3000 °C nos primeiros e ondas de choque (pressões até 150 GPa) nos segundos. Uma variante do método de compressão estática, utilizando processos catalíticos, permite, com a utilização de solventes e catalizadores, diminuir consideravelmente a pressão e temperatura necessárias à conversão. Consegue-se assim crescer cristais por diferença de fase – entre o diamante e a grafite – ou por diferença de solubilidade.

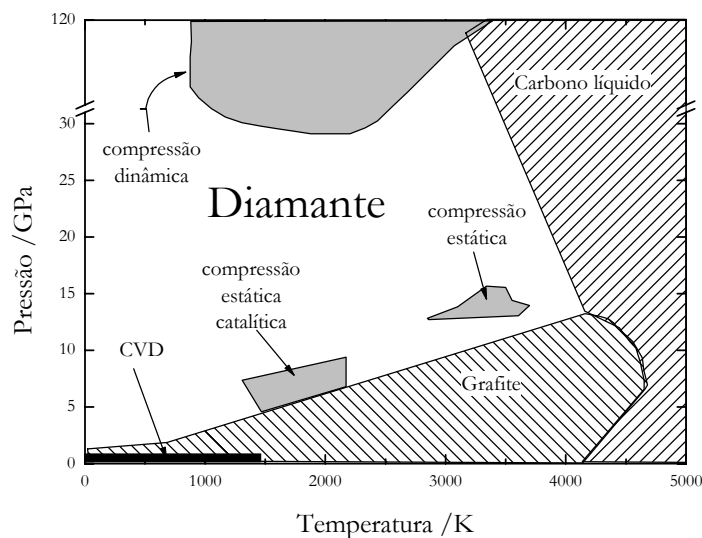


Figura 1.2: Diagrama de fases do carbono evidenciando as zonas onde é possível obter diamante e o respectivo método de crescimento. Figura adaptada de [4].



A síntese do diamante consegue-se nas condições em que, termodinamicamente, o diamante é mais estável que a grafite (ver o diagrama de fases do carbono na Figura 1.2). Porém, as temperaturas e pressões exigidas para a conversão directa das fases sólida da grafite em diamante são extremamente elevadas, pelo que para facilitar o processo, são adicionados solventes e catalizadores à reacção.

A função do solvente é a de dissolver, dentro da gama das condições termodinâmicas necessárias à formação de diamante, o carbono existente na solução. Quando esta fica sobre saturada, o carbono deposita e inicia-se o crescimento.

Como fonte de carbono pode ser utilizado virtualmente qualquer material que contenha carbono. No entanto a qualidade dos cristais, o tempo de crescimento, a pressão e a temperatura necessárias para os obter levam a que o material mais utilizado seja a grafite. Materiais como SiC – que se dissolve em cobalto líquido precipitando depois o C – ou carbonatos e hidrocarbonetos – que se decompõem libertando os seus carbonos – são também habituais, embora necessitem de temperaturas mais elevadas [12].

Os materiais utilizados como catalizador/solvente podem ser metais de transição do grupo VIII e o Mg (ou ligas em que estes metais sejam o principal componente); ligas entre elementos formadores de carbonetos (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Mo, W) e elementos inertes (Cu, Ag, Au); sais e metais alcalinos contendo iões negativos de oxigénio ( $\text{CO}_3$ ,  $\text{SO}_4$ , OH); e ainda alguns hidretos ( $\text{LiH}$ ,  $\text{CaH}_2$ ) [12].

De todas estas hipóteses a mais utilizada é a primeira, em particular as ligas de ferro, cobalto ou níquel. Estas ligas permitem dissolver a grafite destruindo as ligações entre os seus átomos de carbono e favorecem novas ligações tetraédricas entre os átomos de carbono, dando origem a aglomerados que catalizam a formação de diamante. Este favorecimento é devido ao trânsito dos átomos metálicos da liga, quando no estado líquido, pela estrutura hexagonal da grafite que induz deformações na mesma [14].

A temperatura a que o crescimento é efectuado vai depender das características de solubilidade da fonte de carbono e do ponto de fusão da liga metálica utilizada. A pressão a que a reacção se dá é escolhida em função da temperatura de acordo com o diagrama de fases do carbono. Por outro lado, em termos tecnológicos, quanto mais baixas forem a pressão e a temperatura, mais fácil e menos dispendioso se torna a manutenção desses parâmetros por longos períodos de tempo, condição necessária ao crescimento de cristais de qualidade elevada. Esta qualidade exige taxas de crescimento lentas, da ordem de 10 mg/hora, para obter

cristais de tonalidade amarela, ou ainda mais baixa se o objectivo for crescer “pedras” o mais transparentes possível [13].

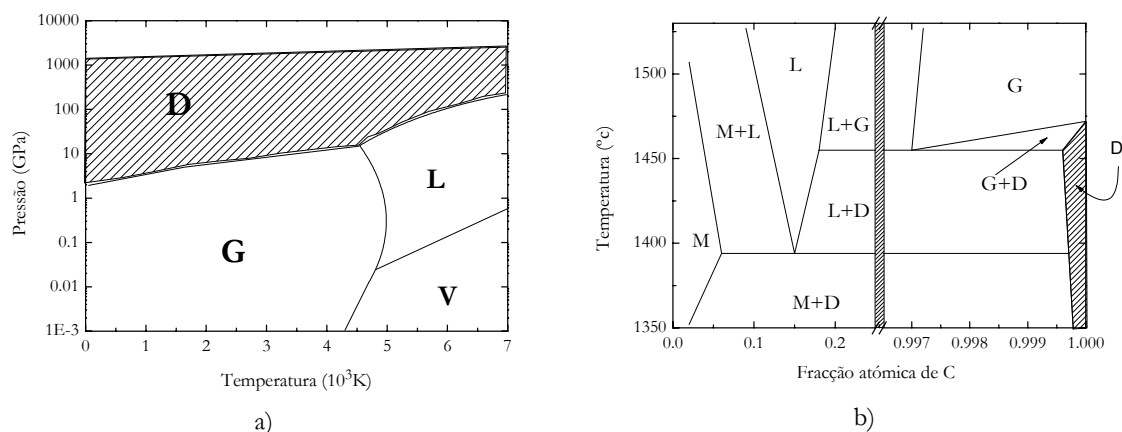


Figura 1.3: a) Diagrama de fases do carbono; b) diagrama de fases do sistema Ni-C à pressão de 5.7 GPa. M – fase sólida metálica; L – fase líquida; G – grafite; V – fase gasosa; e D – diamante. Figuras adaptadas de [13] e [12] respectivamente.

Na Figura 1.3 (b) apresenta-se o diagrama de fases do sistema Ni-C quando a pressão é de 5.7 GPa, onde se pode observar a existência de uma faixa estreita (extremo direito do diagrama) na qual é possível obter diamante a temperaturas inferiores a 1450 °C.

Um dos processos mais utilizados para sintetizar monocristais de diamante, com qualidade cristalográfica, é o crescimento por gradiente de temperatura. Neste processo, a solução encontra-se a diferentes temperaturas. O carbono da zona de mais alta temperatura, onde a sua solubilidade é maior, é transportado para a zona mais fria saturando a solução. O crescimento propriamente dito é conseguido colocando um cristal-semente na parte fria para que o carbono em excesso precipite sobre a mesma, formando cristais maiores.

Em termos práticos, um processo de crescimento típico (no sistema Ni-C por exemplo) consiste em empilhar sobre a semente camadas de níquel, pó de diamante e níquel. As sementes não são mais do que pequenos cristais de diamante de apenas algumas milésimas de Carat mas com elevada pureza. O conjunto é colocado numa câmara de altas pressões e temperaturas (tipicamente 5.5 GPa e 1400 °C na zona fria e cerca de mais 30 °C na zona quente). Os gradientes de temperatura habitualmente utilizados são da ordem dos 10<sup>4</sup> °C m<sup>-1</sup>. A câmara é basicamente uma prensa, onde, pelos pistões (necessariamente condutores), passa uma corrente eléctrica elevada que vai fornecer a energia necessária para fundir a liga de Ni

(ver Figura 1.4 onde se esquematiza uma célula de crescimento). A solubilidade do carbono, nesta gama de temperaturas, aumenta com a temperatura, pelo que existe uma diferença de solubilidades entre a parte superior e a parte inferior do catalizador, agora fundido. O carbono é dissolvido no níquel depositando-se o excesso de átomos de carbono sobre a semente, na zona fria. Estes átomos, por um processo de nucleação em camadas, vão dar origem aos “novos” diamantes, de dimensões maiores que as sementes utilizadas. No final do processo extraem-se os cristais dissolvendo em ácido a amálgama resultante.

A morfologia dos cristais, obtidos pela técnica descrita, vai depender do material utilizado como catalizador/solvente e da temperatura de crescimento. Para pressões da ordem de grandeza das habitualmente utilizadas (entre 5 e 6 GPa) obtêm-se cristais de hábitos de cúbico a octaédrico, consoante a temperatura de crescimento seja inferior a 1400 °C ou superior a 1500 °C, respectivamente. A influência do catalizador é caracterizada, pela observação nas superfícies de crescimento de finos padrões de formas dentada ou estriada. Estes padrões são a impressão negativa da textura solidificada da liga metálica utilizada como catalizador [ 13].

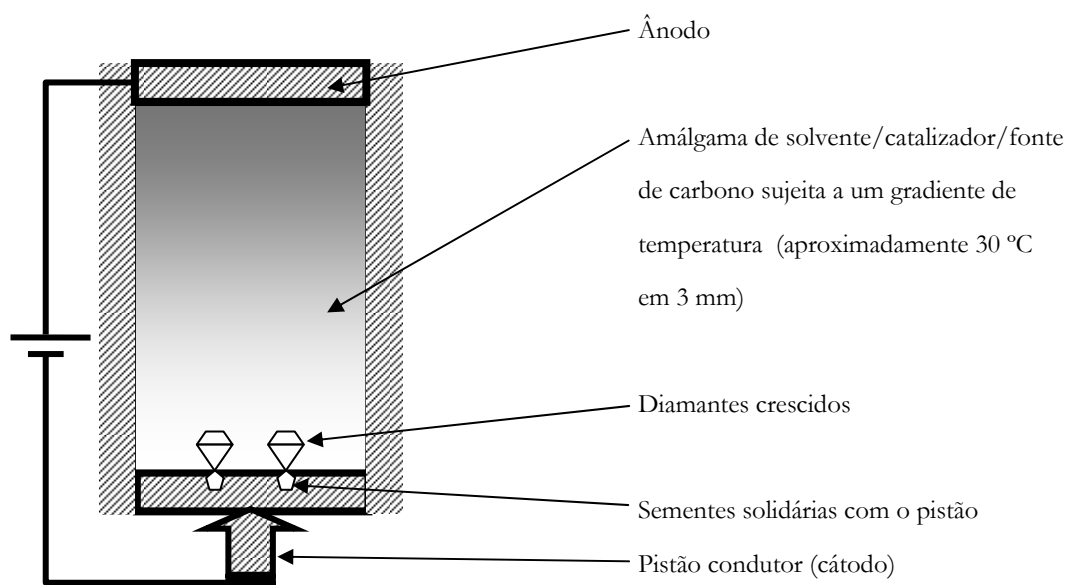


Figura 1.4: Esquema de uma célula (câmara) de crescimento utilizada na síntese de diamantes pelo método HPHT.

A produção por este método de síntese, de monocristais com qualidade cristalográfica, tem algumas desvantagens: o preço elevado (muito embora nos últimos anos se tenham feito

grandes progressos no sentido de reduzir os custos por carat); as impurezas incorporadas – nomeadamente aquelas devidas às espécies metálicas utilizadas como solvente/catalizador e contaminantes diversos presentes durante o crescimento – de que se falará mais à frente; e ainda o tamanho reduzido dos monocristais obtidos. De facto, as dimensões conseguidas para estes diamantes impedem a exploração total das suas propriedades, em aplicações onde a sua utilização, em substituição dos materiais tradicionais, constituiria uma evolução tecnológica importante.

A resposta a este problema poderá ser dada pela utilização de outro método de síntese, por deposição química em fase gasosa (denominada CVD do inglês “Chemical Vapor Deposition”), que é uma técnica relativamente recente tendo conseguido grandes progressos a partir dos anos oitenta [15, 16].

Neste método, que utiliza pressões e temperaturas baixas, a chave para se conseguir crescer diamante em vez de grafite está no hidrogénio. As ligações soltas dos átomos de carbono existentes à superfície do material podem reorganizar-se entre si, formando grafite, que é termodinamicamente mais estável que o diamante. O hidrogénio permite passivar estas ligações soltas dos carbonos, prevenindo a formação de grafite e criando pontos de superfície reactivos para ligações com radicais de C [17]. Consegue-se assim o crescimento de camadas finas (desde alguns  $\mu\text{m}$  até vários mm de espessura) de diamante policristalino, sobre uma vasta gama de substratos, a custos inferiores a 1\$/carat. O material crescido não é monocristalino mas sim constituído por um aglomerado de microcristais de diamante.

Avanços recentes [18] vieram permitir a produção por CVD de diamantes monocristalinos de óptima qualidade, utilizando diamantes crescidos por HPHT como substrato, o que poderá permitir a breve prazo, a exploração em novas e variadas aplicações, das propriedades ímpares do diamante.

### **1.3.2. Defeitos em diamantes sintéticos crescidos por HPHT**

Além de defeitos estruturais como falhas de empilhamento e deslocações, estas últimas originadas no cristal “semente” que depois se propagam ao longo da direcção de crescimento [13], várias são as impurezas incorporadas durante o processo de crescimento. Algumas resultantes da contaminação pelos materiais presentes na câmara de crescimento – o solvente/catalizador, a fonte de carbono utilizada ou próprio material da câmara. Outras,

adicionadas propositadamente com o objectivo de alterar determinadas propriedades do produto final.

É vulgar observar partículas micrométricas de carbonatos metálicos, dispersas pelo diamante na forma de inclusões – ainda que em quantidades extremamente baixas – devidas ao material (pirofilite) com que é construída a câmara de compressão e aos metais contidos na liga catalizadora [19].

Muito mais interessantes, do ponto de vista deste estudo, são as impurezas atómicas (ou moleculares) relacionadas com as propriedades ópticas do diamante e em particular as que derivam da presença de azoto e/ou níquel. Seria de esperar que, tal como o níquel, outros metais de transição habitualmente utilizados nas ligas do solvente/catalizador fossem encontrados como impurezas nos diamantes. No entanto, até à data apenas se tem evidência experimental da existência de cobalto como impureza ligada à rede cristalina [20]. Apesar do titânio, ferro e manganês serem utilizados no processo de crescimento, não parecem formar centros ópticos detectáveis.

O azoto é a impureza mais vulgarmente encontrada neste tipo de diamantes. Incorpora-se devido aos materiais em que é construído o sistema de crescimento e pode surgir nas mais variadas concentrações desde zero (no limite de observação do equipamento utilizado) até 800 ppm<sup>3</sup>. A sua concentração depende da estequiometria das ligas usadas como catalizador e da temperatura de crescimento. Diamantes crescidos com ligas de Fe, Co e Ni contêm cerca de 50-300 ppm de azoto. É no entanto possível reduzir a sua concentração até valores indetectáveis adicionando à liga do solvente/catalizador, elementos químicos com uma elevada afinidade pelo N de forma que este fique maioritariamente retido no metal e não se difunda para o diamante (tipicamente Ti, Zr ou Al). Para temperaturas de crescimento baixas (menores que 1500 °C) incorpora-se na forma atómica simples numa posição substitucional da rede cristalina ( $N_s$ ), surgindo na forma de pares N–N ( $N_A$ ) quando a temperatura de crescimento aumenta [21]. Os seus efeitos nas propriedades ópticas e electrónicas serão abordados em detalhe no Cap. 3 pelo que, por agora, se protela a sua discussão.

---

<sup>3</sup> Recentemente tem-se vindo a assistir ao surgimento de vários trabalhos com vista a aumentar propositadamente a quantidade de azoto incorporada, tendo sido relatadas concentrações da ordem dos milhares de ppm [225, 226, 227].

O níquel é incorporado no diamante quando existe na composição da liga catalisadora, dando origem a diversas bandas de absorção e luminescência características da sua presença. Surge na posição substitucional com carga negativa ( $\text{Ni}_\text{S}^-$ ) em diamantes ricos em azoto, podendo atingir concentrações da ordem dos 70 ppm [12]. Quando, no processo de crescimento são adicionados boro ou fixadores de azoto, este é virtualmente indetectável e o níquel surge na forma intersticial com carga positiva ( $\text{Ni}_\text{I}^+$ ), em quantidades menores que 10 ppm [12]. Também esta impureza será abordada em detalhe no Cap. 3 juntamente com o azoto.

Tal como acontece com o Ni também o cobalto pode ser detectado na rede cristalina do diamante. A prova inequívoca da sua existência, veio da observação por fotoluminescência (PL) de uma banda vibrónica (identificada pela linha de zero fonões (LZF) a 1.989 eV) em diamantes contendo azoto e crescidos com um catalizador de cobalto [22]. Quando o diamante é recozido a temperaturas de  $\sim 1800^\circ\text{C}$ , esta banda extingue-se dando origem a uma estrutura complexa de linhas observadas em PL, catodoluminescência (CL) e absorção (Abs). Como estes centros não são observados em diamantes crescidos com outros catalizadores e dada a sua similaridade com os centros de Ni, foi proposto [22] que sejam devidos a complexos de cobalto e azoto.

Posteriormente foi detectado por ressonância paramagnética electrónica (EPR) um centro magnético – denominado de O4 – com spin 5/2 e simetria monoclínica I em diamantes crescidos e recozidos nas mesmas condições. A análise da estrutura hiperfina (HF) do sinal de EPR permitiu relacionar o valor da razão giromagnética ( $g$ ) medido, com as funções de onda (f.d.o.) electrónicas 3d localizadas no átomo de cobalto. A interacção HF com os átomos de C vizinhos, sugere a existência de um átomo de azoto próximo, pelo que foi proposto que o centro seja devido a um complexo contendo Co e N [23].

Na natureza existem diamantes – ainda que extremamente raros – que possuem uma condutividade eléctrica do tipo p significativa à temperatura ambiente. As características mais relevantes destes cristais são a sua cor azulada, devida à presença de boro em concentrações de  $\sim 1$  ppm [24], a presença de azoto em baixas concentrações (tipicamente inferior a 1 ppm) e a existência de um nível aceitador com uma energia de ionização de 0.37 eV [25].

Impurezas que, adicionadas durante o processo de crescimento, permitem alterar as propriedades electrónicas do diamante têm importância tecnológica especial. Particularmente

as que induzem características de semicondutor e por conseguinte se portam como dadoras ou aceitadoras de portadores de carga.

O boro é introduzido no processo de crescimento (p.ex. na forma de borato de ferro) juntamente com um fixador de azoto. A necessidade de remover o azoto resulta de este servir de compensador para os átomos de B e por conseguinte reduzir ou mesmo anular a condutividade eléctrica [26]. Quando a concentração de B supera a de N, os diamantes assim crescidos têm cor azulada, tornando-se num azul tanto mais intenso quanto maior a concentração de B [27, 28].

O boro incorpora-se na rede do diamante dando origem a um espectro de absorção no infravermelho que mostra várias linhas espectrais características, entre os 160 e os 830 meV, atribuídas a transições electrónicas [27]. Em PL e CL apresenta uma banda com LZF a 5.355 eV [26].

Na procura – longa e basicamente infrutífera – de um dopante para diamantes crescidos por HTHP, com características de dador à temperatura ambiente, a descoberta mais recente é o fósforo. Em diamantes crescidos por CVD foi demonstrado que a adição de P permite produzir diamantes com propriedades de semicondutor tipo n [29, 30]. O crescimento de diamantes por HPHT utilizando ligas de fósforo como catalizador é possível [31, 32] e da sua interacção com aceitadores de boro foi deduzida uma energia de ionização de  $(630 \pm 50)$  meV [33]. Não são conhecidos centros ópticos unicamente devidos ao P, mas foram detectados por EPR complexos de P e N [34] e recentemente foi observado o excitação ligado ao P bem como três transições, não relacionadas com nenhum outro defeito, a 248, 603 e 680 nm em diamantes crescidos com uma liga contendo P [35].

## **1.4. O diamante na indústria**

As propriedades de excepção do diamante, seja ele de origem natural ou sintética, fizeram dele desde muito cedo, um candidato promissor a várias aplicações tecnológicas.

Apesar das variações térmicas a que está sujeito durante operações de corte, os reduzidos coeficientes de atrito e de expansão térmica, permitem-lhe manter as dimensões e forma originais. Devido à extrema dureza, e consequentemente, resistência ao desgaste, bem

como à actual capacidade de produzir cristais de pequenas dimensões (da ordem do Carat), em grande quantidade e baixo custo, os diamantes crescidos por HPHT são os eleitos da indústria de corte e polimento de materiais ferrosos. É também utilizado no polimento e revestimento de superfícies ópticas.

A reduzida fricção gerada, facilitando um corte preciso; a dureza, garantindo a manutenção do fio de corte e as suas características hidrofóbicas, reduzindo a aderência aos tecidos biológicos, levaram à sua utilização privilegiada como lâminas em bisturis cirúrgicos.

Detentor do valor de capacidade térmica específica mais baixo e da mais elevada condutividade térmica dos materiais conhecidos, o diamante é o material ideal para componentes electrónicos onde é necessário escoar rapidamente uma grande quantidade de energia térmica.

O seu lugar de destaque na joalheria é devido às propriedades ópticas. O elevado índice de refração conduz a um ângulo de reflexão interna total muito pequeno responsável pelo brilho apresentado.

Outras propriedades ópticas, como a transparência desde o ultravioleta (UV) até ao meio do IR, conjugadas uma vez mais com a dureza, fizeram com que fosse utilizado no revestimento de janelas em sondas espaciais e como “nariz” nas cabeças de mísseis de procura de fontes térmicas, garantindo a resistência aos impactos de poeiras e chuvas. Como janela de IR é particularmente útil em ambientes hostis, onde outros materiais (p.ex. ZnS, ZnSe e Ge), normalmente utilizados, falham, pois são quebradiços e/ou deterioram-se rapidamente.

Devido ao grande hiato de energia entre as bandas de valência e de condução, bem como à sua capacidade para absorver energia, o diamante é usado como detector de radiação UV e partículas de elevada energia. Em particular e como os efeitos devidos à exposição a radiação (raios X e raios  $\gamma$ ) são idênticos aos observados em tecido humano, pode ser utilizado como dosímetro de exposição à radiação em aplicações médicas.

Electricamente o diamante “puro” é um isolador excepcional. No entanto a presença de impurezas (nomeadamente boro) confere-lhe propriedades semicondutoras, com uma resistência eléctrica fortemente dependente da temperatura. Esta característica levou a que fosse utilizado como termómetro de elevada sensibilidade, permitindo detectar variações de temperatura da ordem do milionésimo de grau Celsius.

Nem só as propriedades mecânicas, ópticas e eléctricas dos cristais fazem do diamante um material extraordinário. Também a sua superfície exhibe propriedades únicas. O facto de o diamante ser quimicamente inerte, compatível com tecido biológico e possuir uma



condutividade superficial elevada (particularmente no caso de filmes crescidos por CVD) faz dele também uma óptima opção para sensores electroquímicos e biológicos.

A exploração das propriedades electrónicas dos cristais de diamante, particularmente no fabrico de componentes activos, tem-se revelado uma tarefa complexa. Por um lado, os diamantes naturais com características semicondutoras, são extremamente raros e possuem demasiadas impurezas, para poderem ser utilizados na indústria de semicondutores. Por outro lado, até ao final do século XX, os diamantes sintéticos crescidos por HPHT eram demasiado pequenos e possuíam demasiados defeitos. A acrescentar a estes problemas, ainda não foi possível encontrar um dopante que, introduzido na fase de crescimento, leve à produção controlada de diamantes do tipo n.

Nos últimos anos têm-se assistido a um progresso, lento é certo, mas continuado, no sentido de desenvolver componentes electrónicos à altura das expectativas criadas pelas propriedades do diamante. Devido à dificuldade em criar componentes com junções p-n têm sido os componentes unipolares, utilizando a elevada condutividade do tipo p, que mais têm progredido. Esta condutividade é conseguida de duas formas: dopando com boro, dando origem a díodos Schottky e transístores de efeito de campo, tanto por junções metal-semicondutor (MESFETs) como por junções simples (JFETs); ou pela activação térmica das terminações hidrogenadas da superfície dos diamantes [36].

## **1.5. Motivação deste estudo**

Nos finais dos anos noventa, verificou-se que, aquecendo diamantes naturais de cor castanha pálida, logo sem significativo valor comercial, a temperaturas e pressões elevadas (tipicamente 1800 °C a 6 GPa) se conseguia obter cristais com características semelhantes aos valiosos diamantes transparentes. A cor é o factor preponderante do preço dum diamante. Cristais transparentes ou com cores exóticas (vermelho, amarelo canário, azul) mais raros na natureza, valem muito mais que cristais de tons amarelos ou castanhos pálidos. Diamantes naturais com estas características podem custar cerca de 6000 \$/carat [37]. Por outro lado, avanços na síntese por HTHP de monocristais, permitem actualmente crescer diamantes com

qualidade de pedra preciosa e dimensões da ordem do carat a custos compatíveis com a exploração comercial [38].

Estes dois factos têm um elevado impacto no mercado das pedras preciosas. Em ambos os processos, os cristais produzidos/alterados não se distinguem dos cristais de origem natural, pelos métodos tradicionalmente utilizados nas joalharias. A única forma de os diferenciar é a utilização de técnicas de espectroscopia óptica, que permitem distinguir os centros característicos do processo de síntese e das transformações a que o cristal foi sujeito, durante os tratamentos a pressão e temperatura elevadas.

Assiste-se desde o início do século XXI a um interesse crescente em aplicações electrónicas e fotónicas baseadas em diamantes sintéticos. Apenas como exemplo refira-se que, desde 2004, o governo japonês dedica uma verba anual de 6 milhões de dólares para o desenvolvimento do primeiro microprocessador de diamante [39].

A capacidade de produzir industrialmente cristais com propriedades específicas, exige um controlo rigoroso da dopagem intencional e das impurezas incorporadas durante o processo de crescimento, tanto em espécie como em quantidade. É fundamental conhecer a influência dos diferentes defeitos nas propriedades electrónicas e quais as formas de activar ou eliminar esses efeitos. Das impurezas que surgem em diamantes crescidos por HPHT destacam-se aquelas que estão presentes nos materiais usados como solventes/catalizadores (níquel) e na câmara de crescimento (azoto), que dão origem a diferentes centros ópticos e magnéticos. Tratamentos térmicos posteriores permitem alterar significativamente a forma como estas impurezas estão presentes e dessa maneira alterar os efeitos nas propriedades ópticas e electrónicas do cristal.

Diferentes centros ópticos e magnéticos, são observados em diferentes fases do recozimento. Alguns, foram associados ao processo de agregação do azoto na forma substitucional simples, em pares N-N [40, 41, 42]. Outros, com a formação de complexos que contenham azoto e níquel [43]. Recentemente, foi sugerida [44] a utilização de um destes centros (observado a 797 nm) como fonte de fótons únicos (“single photon source”), fundamentais em aplicações de óptica e criptografia quântica em telecomunicações.

Actualmente existe um conhecimento razoavelmente detalhado, dos centros ópticos que se observam após o crescimento a baixa temperatura, nomeadamente das impurezas que lhes dão origem. No entanto existe pouca informação sobre as transformações que ocorrem quando os diamantes são recozidos a temperaturas superiores das de síntese. Tão pouco existe sobre a natureza dos centros ópticos observados em diferentes temperaturas de recozimento.

Neste trabalho, descreve-se o estudo de vários centros opticamente activos que são observados em diamantes, crescidos por HTHP na presença de Ni, quando são posteriormente aquecidos a temperatura e pressão elevadas. Aparecem na fase inicial do recozimento, mas desaparecem para temperaturas mais elevadas, demonstrando um comportamento que, por esse motivo, se denominará de transiente. Tem-se como objectivo caracterizar esses centros, pelo estudo das suas propriedades ópticas, e clarificar a sua relação com os centros observados após o crescimento a baixa temperatura. Alguns dos centros transientes observados exibem efeitos que sugerem a sua existência em diferentes estados de carga. Assim, procurou-se estudar a influência da concentração de azoto nestes efeitos. Pretendeu-se ainda estabelecer a ligação com os centros magnéticos observados por EPR nestas amostras.



## *Capítulo 2*

### **O estudo de defeitos pontuais em diamante**

Ainda está para ser encontrado na natureza, ou artificialmente produzido, um diamante sem imperfeições estruturais. O diamante, como outros cristais covalentes – o silício e o quartzo por exemplo – contam uma grande variedade de defeitos. Estes apresentam-se usualmente na forma de defeitos pontuais, linhas de deslocamento entre planos de átomos, fronteiras de grão, falhas de empilhamento, inclusões, etc. No âmbito deste estudo serão abordados os primeiros. São devidos a impurezas substitucionais ou intersticiais, lacunas e interstícios, ou a combinações destes, incorporados durante ou após o crescimento, por difusão devida ao recozimento e ainda por irradiação com partículas energéticas.

A estrutura atômica destes defeitos pontuais pode ser inferida dos espectros magnéticos, obtidos por EPR, ou ópticos, obtidos por Abs e PL, entre outros métodos. Os espectros ópticos, quando contêm linhas de zero fonões (LZFs) estreitas, nas quais é possível observar o desdobramento, quando o cristal é submetido a tensões uniaxiais, permitem identificar a simetria (classe cristalográfica) do defeito. Em condições favoráveis, a estrutura interna das LZFs permite ainda diferenciar as ressonâncias, devidas a diferentes isótopos do mesmo elemento, possibilitando a identificação inequívoca deste como constituinte do defeito onde ocorre a transição.

O mesmo tipo de informação pode ser obtida por EPR. Para  $S > 1/2$  a estrutura fina dos espectros de EPR pode ser interpretada em termos da interação entre os electrões desemparelhados do defeito. Em particular, para  $S=1$ , a posição relativa desses electrões pode ser determinada. A estrutura hiperfina, devida às interações entre o spin dos electrões do defeito e os iões da rede, permite obter informações sobre o número e posição relativa dos átomos de C equivalentes que rodeiam o defeito.

Neste capítulo, será feita uma revisão das técnicas experimentais e dos modelos teóricos mais utilizados para o estudo de defeitos pontuais em diamante, por espectroscopia óptica. Particular atenção será dada ao estudo, por Abs e PL, das bandas espectrais devidas à interação entre a radiação e os electrões do defeito, bem como, às interações destes últimos

com as vibrações da rede do diamante. Os modelos teóricos que permitem descrever o comportamento destas bandas, em função da temperatura e da aplicação de tensões uniaxiais, serão igualmente abordados.

## 2.1. Impurezas na rede cristalina

### 2.1.1. O cristal perfeito

O cristal de diamante é constituído por átomos de um só elemento, o carbono, em que os seus electrões se distribuem numa configuração electrónica  $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$ . Na forma cristalina cúbica, os átomos de C estabelecem ligações tetraédricas onde os quatro electrões de valência formam orbitais híbridas  $2sp^3$ . A configuração espacial destas orbitais, fortemente direccionadas segundo os vértices de um tetraedro, permite que, quando na presença de outros átomos de carbono, os estados de energia permitidos aos electrões dos vários átomos se sobreponham. Esta concentração de electrões – ditos ligantes – entre os núcleos, minimiza a repulsão nuclear e maximiza as forças atractivas electrão-núcleo, estabelecendo uma ligação química muito forte. Cada átomo, combina com outros quatro átomos híbridos, e forma uma estrutura em rede, tridimensional e totalmente covalente, onde cada ligação partilha dois electrões de valência. Fica assim definida a estrutura do cristal de diamante onde cada núcleo de carbono pode ser visto como o centro de um cubo onde cada uma das quatro orbitais  $sp^3$  aponta para os vértices alternados do mesmo, formando entre si ângulos de  $109.5^\circ$ . A Figura 2.1 (a) permite visualizar esta estrutura.

A estrutura cristalina do diamante, pode ser descrita como duas redes cúbicas de faces centradas (fcc) interpenetradas e desfasadas de  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}) \times a$  ao longo da diagonal do cubo, em que  $a$  é o parâmetro da célula de Bravais unitária. Este arranjo dos átomos de carbono define uma estrutura com simetria espacial  $O_h$  onde cada célula unitária é ocupada por dois átomos. Cada um destes C, electricamente neutros, forma ligações tetraédricas simples com os seus quatro primeiros vizinhos, pertencendo portanto ao grupo pontual de simetria  $T_d$ .

Neste modelo, no qual os átomos se encontram fixos na sua posição de equilíbrio na rede cristalina, a teoria de bandas permite determinar – mediante certas aproximações – as

energias possíveis para esses electrões embebidos num meio cristalino covalente (ver Figura 2.2). Porém, os átomos de C não se encontram estáticos, mas sim a vibrar em torno de uma posição de equilíbrio na rede cristalina. A simples existência destas vibrações atômicas é uma forma de imperfeição estrutural, pois implica que os átomos se desviem das suas posições de equilíbrio, assumidas fixas no conceito de cristal perfeito.

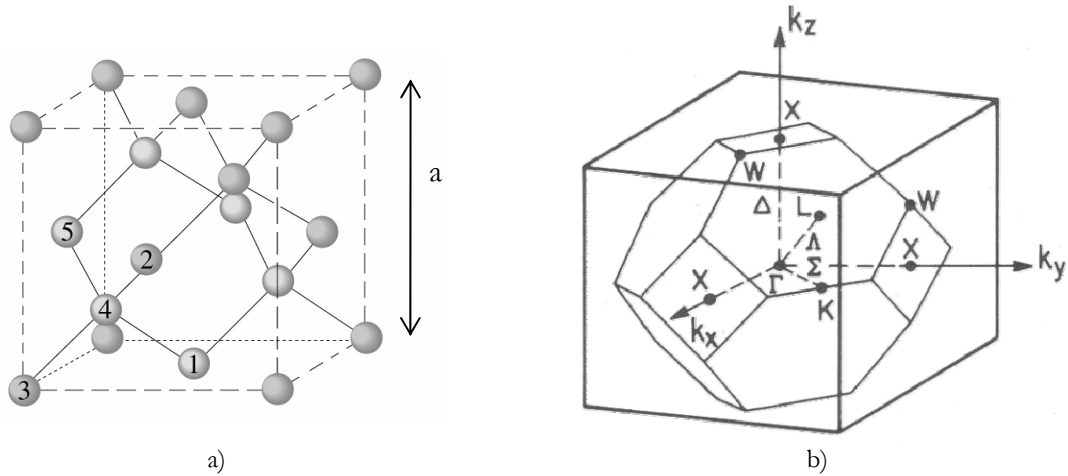


Figura 2.1: a) Estrutura cristalina do diamante e b) esquema da primeira zona de Brillouin. Em (a) as linhas finas a cheio representam as ligações  $sp^3$  entre os átomos de carbono mais próximos e a numeração identifica diferentes átomos de C pertencentes à mesma estrutura tetraédrica. Em (b) os eixos  $k_x$ ,  $k_y$  e  $k_z$  do espaço recíproco, correspondem aos eixos cristalográficos  $x$ ,  $y$  e  $z$ . Estão assinalados os principais pontos (letras maiúsculas do alfabeto latino) e direcções (letras maiúsculas do alfabeto grego) de simetria. O tamanho dos iões relativamente as distâncias interiónicas não se encontra à escala

Qualquer movimento (vibração) dos iões tem como consequência deformar a distribuição espacial dos electrões, introduzindo uma perturbação no sistema. Para se contabilizar o efeito desta perturbação na energia dos electrões, é necessário fazer algumas simplificações. Em primeiro lugar considera-se que o domínio de localização das funções de onda que caracterizam o movimento electrónico é muito mais extenso do que a zona de vibração dos núcleos (aproximação adiabática [46]). Em segundo, que a amplitude da vibração destes iões, em torno da sua posição de equilíbrio, é suficientemente pequena, quando comparada com a distância interiónica, para permitir a utilização da aproximação harmónica para as forças restauradoras.

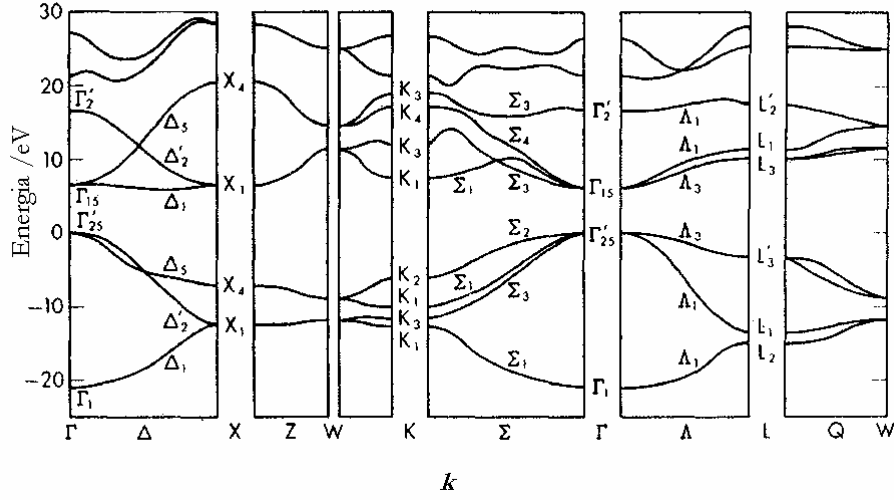


Figura 2.2 Estrutura de bandas dos estados de energia electrónica permitidos para um cristal perfeito de diamante [45]. Calculada pelo método dos pseudo potenciais auto consistentes, segundo as direcções de simetria principais. Os símbolos têm o mesmo significado que os utilizados na Figura 2.1(b).

Com estas condicionantes, a equação aos valores próprios do hamiltoneano total reduz-se a um hamiltoneano nuclear sujeito a um potencial  $V_i$  criado pelos electrões na zona de vibração do ião. Expandindo os deslocamentos, medidos em relação à posição média do ião (posição de equilíbrio,  $\mathbf{q}_0$ ) em termos das coordenadas normais  $\mathbf{q}$  do sistema, podem-se considerar todos os osciladores como independentes. A energia do cristal é então a soma das energias de todos esses osciladores harmónicos, com a energia devida ao potencial  $V_i$  criado pela distribuição média dos electrões. As equações das funções de onda e valores próprios para a energia total serão assim dadas por:

$$H \Psi_{ij} = \left[ V_i(\mathbf{q}_0) + \frac{1}{2} \sum_j (\dot{\mathbf{q}}_j^2 + \omega_j^2 \mathbf{q}_j^2) \right] \Psi_{ij} = E_{ij} \Psi_{ij} \quad (2.1)$$

$$E_{ij} = E_{i0} + \sum_j \left( n_{ij} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_j \quad (2.2)$$

onde  $n_{ij}$  identifica o quanta de vibração  $j$  do estado electrónico  $i$  e  $\omega_j$  define a frequência angular do respectivo modo normal  $j$ . A energia  $E_{i0}$  reflecte o estado electrónico em que se encontra o electrão, considerando o núcleo na sua posição de equilíbrio  $\mathbf{q}_0$ . As funções  $\psi_i$  vão reflectir a aproximação adiabática utilizada e tomam a forma



$$\Psi_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{q}) = \varphi_i(\mathbf{r}, \mathbf{q}_0) \chi_j(\mathbf{q}) \quad (2.3)$$

e as funções

$$\chi(q) = N_i H_i(x_j(q - q_0)) \exp\left(\frac{-x_j^2(q - q_0)^2}{2}\right) \quad (2.4)$$

são as f.d.o. das vibrações puramente nucleares (i.e. só dependem das coordenadas normais  $\mathbf{q}$  dos iões e não das coordenadas electrónicas  $\mathbf{r}$ ) representadas na equação na forma de ondas planas progressivas [47], onde  $x_j = m\omega_j/\hbar$ ,  $N_i$  é uma constante de normalização e  $H_i$  são os polinómios de Hermite de ordem  $n$ . As funções  $\varphi_i(\mathbf{r}, \mathbf{q}_0)$  são descritas pelas funções de Bloch, que respeitam as condições fronteira de Born-Von Karman [48] e reflectem a periodicidade da rede cristalina tanto no espaço real, como no espaço recíproco.

É assim possível, no âmbito da aproximação harmónica, calcular as frequências de vibração admitidas aos átomos de carbono em função do vector de onda. Como existem dois átomos por célula unitária poderão existir seis frequências de vibração, por cada vector de onda que se propague pela rede, definindo três ramos ópticos e três acústicos (polarizados transversalmente e longitudinalmente), degenerados em  $\Gamma$ . A distribuição espacial destas vibrações é a responsável pela densidade dos modos de vibração da rede, logo pelas propriedades ópticas do diamante no infravermelho. Na Figura 2.3 representam-se as curvas de dispersão de fonões para as três direcções de simetria principais, ou seja, as vibrações que, para cada direcção, se podem propagar pelo cristal, juntamente com a densidade desses modos de vibração.

Num cristal puro de diamante, existiria apenas um modo de vibração opticamente activo, triplamente degenerado no ponto central da zona de Brillouin, que dá origem à linha de Raman a  $1332.0 \pm 0.5 \text{ cm}^{-1}$  [53] correspondente à frequência máxima de vibração que é possível propagar-se pela rede.

Exceptuando a absorção intrínseca banda a banda, observada no UV, um diamante perfeito apenas exibirá absorção óptica quando a radiação incidente excitar os modos de vibração das ligações C–C. Diamantes com estas características de perfeição intrínseca são extremamente raros e qualquer outro sinal vulgarmente observado nos espectros de absorção óptica deverá ser devido à existência de impurezas, que quebrem a simetria da rede.

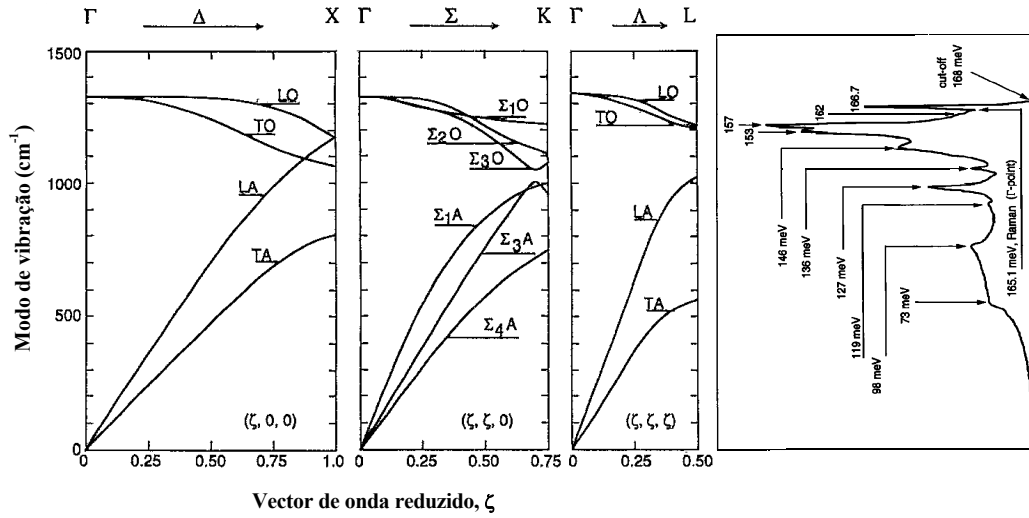


Figura 2.3: Curvas de dispersão de fonões no diamante [49] e respectiva densidade de modos [50]. Mostram-se as frequências de vibração permitidas aos iões de C, segundo as direcções de simetria principais, calculadas pelo método de Born Von Karman ajustado aos dados experimentais da difusão de neutrões [51, 52].

### 2.1.2. Defeitos pontuais

Qualquer perturbação da simetria cristalina – causada por exemplo por impurezas, falta de um ião, a própria superfície do cristal, ou um qualquer outro defeito – vai induzir perturbações no campo cristalino, dando origem a novos níveis de energia, tanto electrónicos como vibracionais. A grandeza do potencial perturbado na zona do defeito vai influenciar a energia destes novos estados. Assim, quanto mais intensa for a perturbação e mais rapidamente diminuir com a distância à impureza, mais perto do centro da banda proibida se situarão os níveis electrónicos dos electrões associados ao defeito. Os centros responsáveis por estes estados denominam-se de centros profundos e possuem uma energia de ionização elevada (da ordem da energia da banda proibida). Em oposição, para potenciais pouco localizados espacialmente, os níveis de energia poderão situar-se próximos das bandas de valência ou condução consoante respectivamente, os electrões do defeito estejam ou não fortemente ligados a este. Estamos então na presença de centros superficiais com energias de ionização baixas (da ordem da energia de activação térmica).

Para este trabalho interessam particularmente os efeitos devido à introdução de impurezas que dão origem a defeitos pontuais. Um defeito pontual pode ser visto como uma singularidade contida na rede cristalina perfeita – a perturbação devida à sua existência limita-se espacialmente aos vizinhos mais próximos. Nesta visão a simetria translacional do cristal mantém-se inalterada no seu todo, podendo existir no entanto zonas onde a simetria local é agora diferente devido à existência desses mesmos defeitos.

Podem-se divisar três tipos de defeitos pontuais: lacunas (V) – quando um átomo é removido da sua posição na estrutura cristalina; interstícios (I) – quando um átomo de C está fora da sua posição na rede perfeita, ocupando uma posição intersticial; e defeitos extrínsecos – quando um átomo de outra espécie, que não carbono, i.e. uma impureza, ocupa uma posição substitucional ( $X_s$ ) ou intersticial ( $X_i$ ), onde X é a espécie atómica. Associações de vários tipos de defeitos pontuais, desde que limitadas espacialmente, podem ainda ser tratadas como se fossem defeitos pontuais.

A existência de defeitos pontuais, de natureza estática, cria perturbações localizadas na distribuição da carga electrónica, polarizando a rede nas suas imediações e afectando as vibrações da rede. As amplitudes destes modos de vibração podem ser alteradas, particularmente na zona próxima do defeito, que tendendo para um valor constante longe dele, criam modos ressonantes localizados nas bandas de vibração do cristal. Se a vibração do defeito for fortemente localizada, dá origem a novos modos com frequências superiores às dos modos da rede e são denominados de modos locais.

Quando os estados de energia, criados pela existência de um defeito numa rede cristalina, se situam abaixo do nível de Fermi – em materiais isoladores ou semicondutores – alguns electrões podem ficar “presos” ao defeito, sendo possível excitá-los por absorção de luz. A interacção da radiação electromagnética com o sistema “cristal mais defeito”, permite obter informação sobre a energia dos vários estados disponíveis para esses electrões, quer electrónicos quer vibracionais, pois pode induzir diversos tipos de transições entre esses estados, permitindo caracteriza-los. Neste trabalho utilizaram-se técnicas de espectroscopia óptica, em particular de Abs e PL no visível/ultravioleta (UV-VIS) para se estudar alguns defeitos pontuais na rede do diamante.

A característica mais importante na identificação dos centros ópticos, relacionados com impurezas, é a energia das transições electrónicas radiativas, em particular a posição espectral das LZFs. Juntamente com a energia e intensidades relativas, das transições electrónicas assistidas por fonões, é então possível identificar univocamente os vários centros ópticos

observados. Esta banda – a cuja distribuição espectral se chama banda de vibração, de fonões, ou simplesmente banda vibrónica (por concatenação das palavras vibracional e electrónica) – é devida à interacção dos electrões do defeito com as vibrações da rede hospedeira, isto é, ao acoplamento electrão-rede. Na Sec. 2.3, os modelos que descrevem estas interacções serão analisados.

O estudo de centros ópticos no diamante requer uma abordagem criteriosa, pois são conhecidos diferentes centros ópticos cujas LZFs possuem energias e bandas vibracionais muito semelhantes, que podem levar a confusões, particularmente se o equipamento utilizado não possuir resolução espectral suficiente.

## 2.2. Interação entre a radiação e os electrões do defeito

Quando um cristal é iluminado por radiação electromagnética os fotões desta vão interagir com os electrões do cristal, estejam eles localizados no defeito ou na BV. Esta interacção dá-se através de transferências de energia, permitindo transições entre os estados electrónicos disponíveis. O estudo destas interacções é formalmente idêntico para ambos os casos referidos mas, no que se segue, será dado relevo às transições entre os estados electrónicos do defeito.

Estas interacções são interpretadas considerando o acoplamento entre os momentos eléctrico e magnético da radiação e o momento dos electrões do defeito. No estudo de defeitos pontuais em diamante, onde o comprimento de onda (c.d.o.) da radiação incidente é geralmente várias ordens de grandeza superior às dimensões do defeito, as transições vão ser essencialmente devidas à interacção da radiação com o momento dipolar eléctrico, criado pela redistribuição de cargas na zona do defeito. A interacção com o spin do electrão (termo dipolar magnético de grandeza cerca de  $10^{-5}$  vezes menor que o termo dipolar eléctrico) e outros termos multipolares, de grandeza ainda menor, são geralmente desprezáveis.

O campo eléctrico oscilante da radiação incidente, ao perturbar a energia potencial do defeito, induz uma alteração de energia  $e\mathbf{E} \cdot \mathbf{r}$ , devida à interacção do campo eléctrico  $\mathbf{E}$  com o momento dipolar  $e\mathbf{r}$ , do electrão, permitindo aos electrões transitarem entre níveis de energia. O diagrama da Figura 2.4 representa diversos tipos de transições envolvendo estados

electrónicos do defeito. Nestes processos, os electrões do defeito, transitam para níveis de energia superior/inferior por absorção/emissão de fotões. Em a) e b) observam-se, respectivamente, transições em que electrões da BV são excitados para níveis de energia do defeito situados na BC ou na banda proibida. Repare-se que, no diamante, a transição interbanda (a), assim como a (b), quando o estado excitado se encontra próximo da BC, são pouco prováveis ( $E_{\text{gap}}=5.5$  eV à temperatura ambiente). Já em c) a e) serão os electrões do defeito que transitam para estados da BC (c) e então espera-se observar bandas largas e fotocondutividade associada; ou para estados excitados do próprio defeito (d) e (e), dando origem a linhas espectrais estreitas. Se o tempo de vida do estado excitado for suficientemente longo, a transição inversa pode ser efectuada directamente para o estado fundamental (d) pelo que se observarão as LZFs à mesma energia tanto em Abs, como em PL; ou por emissão, radiativa ou não radiativa – para outro estado excitado de menor energia por exemplo (e) – pelo que a transição original não será observada em PL.

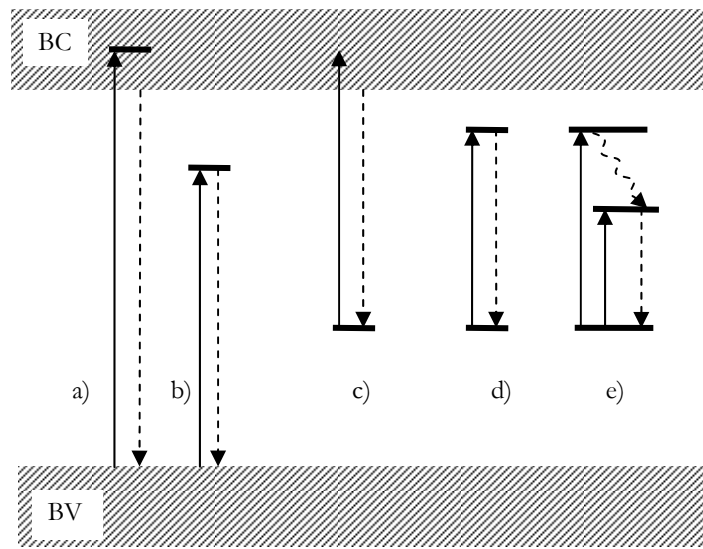


Figura 2.4: Diagrama esquematizando várias transições envolvendo estados electrónicos do defeito. As setas a cheio representam processos de absorção, a tracejado processos de emissão e a traço ondulado uma emissão não radiativa.

O balanço entre o processo de absorção – permitindo ao electrão transitar de um estado  $i$ , para um estado  $f$  de maior energia, separados por  $E_f - E_i = E_{\text{ph}}$  – e os de emissão, seja esta induzida ou espontânea – levando o electrão a regressar ao estado inicial emitindo um fotão de energia  $E_{\text{ph}}$  – é dado pelos coeficientes  $A$  e  $B$  de Einstein [54]:

$$A_{f \rightarrow i} N_f = B_{i \rightarrow f} N_i \rho(\nu) - B_{f \rightarrow i} N_f \rho(\nu) \quad (2.5)$$

onde  $N_x$  descreve a população do estado  $x$  respectivo e  $\rho(\nu)$  a densidade de campo da radiação incidente, à qual foi absorvido um fóton de energia  $h\nu = E_{fi}$ . Experimentalmente estas transições podem ser observadas nos espectros ópticos de Abs e de PL, permitindo obter a localização relativa dos níveis de energia do defeito.

Considere-se em particular, o caso da absorção de radiação pelos átomos de um defeito pontual. Se iluminado com radiação electromagnética, de baixa densidade de campo (monocromática e não polarizada), a probabilidade desses átomos, considerados num estado inicial  $i$  (onde de cada electrão  $s$ , vai absorver um fóton de energia  $E_{fi}$ ) transitarem para um estado  $f$  de maior energia pode ser dada por:

$$W_{fi} = \frac{\pi e^2 \rho}{3 \epsilon_0} \frac{(n_R^2 + 2)^2}{9 n_R^2} \frac{g_f}{g_i} \nu \left| \sum_s \langle \Psi_i(\mathbf{r}, \mathbf{q}) | \mathbf{r}_s | \Psi_f(\mathbf{r}, \mathbf{q}) \rangle \right|^2 \delta(h\nu - E_{fi}). \quad (2.6)$$

onde  $\Psi_i(\mathbf{r}, \mathbf{q})$  tem o significado definido na Eq. (2.3) e  $n_R$  é o índice de refacção do diamante. Analise-se esta expressão: a probabilidade de transição apenas é não nula quando a energia do fóton incidente é igual à diferença de energia  $E_{fi}$  entre os dois estados, sendo então proporcional à frequência e densidade de campo da radiação incidente; depende linearmente da degenerescência  $g_f$  do estado final e inversamente da degenerescência  $g_i$  do estado inicial; depende ainda do quadrado dos elementos da matriz dipolar eléctrica. Estes elementos de matriz poderão ser nulos para determinadas combinações de estados  $i$  e  $f$ , anulando a probabilidade do electrão transitar entre esses estados.

Considere-se agora a transição em sentido inverso. A desexcitação de um átomo, onde cada um dos seus  $s$  electrões, considerados no nível superior  $i$ , transita para um nível  $f$ , de energia inferior, com emissão de um fóton de energia  $E_{if}$ . Como já foi referido, esta transição pode acontecer por emissão espontânea ou emissão induzida. Einstein [54], mostrou que as probabilidades de transição induzidas são iguais nos dois sentidos da transição e que a probabilidade do electrão decair espontaneamente é:

$$A_{if} = \frac{1}{\tau_{if}} = \frac{16 \pi^3 e^2 \rho}{3 h c^3 \epsilon_0} \frac{n_R (n_R^2 + 2)^2}{9} \frac{g_f}{g_i} \nu^3 \left| \sum_s \langle \Psi_i(\mathbf{r}, \mathbf{q}) | \mathbf{r}_s | \Psi_f(\mathbf{r}, \mathbf{q}) \rangle \right|^2 \delta(h\nu - E_{if}) \quad (2.7)$$

Constantes à parte, a principal diferença em relação à probabilidade de transição por processos de absorção, é a dependência com o cubo da frequência do campo electromagnético

incidente. Repare-se que o tempo de vida radiativo da transição –  $\tau_{if}$  que é uma grandeza medida experimentalmente – não é o tempo total de decaimento ( $\tau_{total}$ ) pois poderão existir processos de emissão não radiativa. Os mecanismos que conduzem a estas emissões não radiativas são caracterizados por transições com um tempo de vida  $\tau_{NR}$  tal que, se forem suficientemente rápidos (isto é, se  $\tau_{total}/\tau_{NR} > 1$ ), dominam a transferência de energia e podem reduzir ou mesmo aniquilar a luminescência.

## 2.3. Interacção dos electrões do defeito com a rede

As posições de equilíbrio dos iões que rodeiam o defeito serão diferentes consoante o estado em que se encontram os electrões desse defeito, reflectindo o acoplamento entre estes e o meio cristalino que os envolve. A energia potencial, gerada por estes movimentos, pode ser trocada entre a rede e os electrões do defeito, através da excitação ou desexcitação de quantas de vibração. No entanto, existe uma probabilidade finita, de que, após a transição de nível no defeito, a rede se encontre no mesmo estado vibracional em que se encontrava antes da transição. Este facto é verificado nos espectros de Abs (ou luminescência) pelo aparecimento de uma linha estreita à energia das transições puramente electrónicas. É a chamada linha de zero fonões (LZF) que é acompanhada de uma banda, mais ou menos estruturada – a banda vibrónica – correspondente às transições, essas sim, envolvendo alteração dos estados vibracionais. A forma desta banda será analisada na Sec. 2.4.

Um defeito inserido na rede cristalina está sujeito a profundas alterações dos seus estados de energia quando comparados com os estados do “defeito livre”. Por um lado, o potencial a que está sujeito vai ser determinado pelas posições de equilíbrio, carga eléctrica e estado electrónico dos iões da rede. Por outro lado, essas mesmas posições dos iões da rede vão caracterizar a simetria do potencial referido, a qual por sua vez determina a simetria das f.d.o. do defeito. A posição de equilíbrio dos iões da rede vai então depender do estado electrónico em que se encontrar a impureza, pois quando o defeito absorve ou emite radiação, os seus electrões de valência vão ocupar diferentes orbitais obrigando a que a rede se acomode, alterando as posições de equilíbrio dos iões, na vizinhança próxima do defeito.

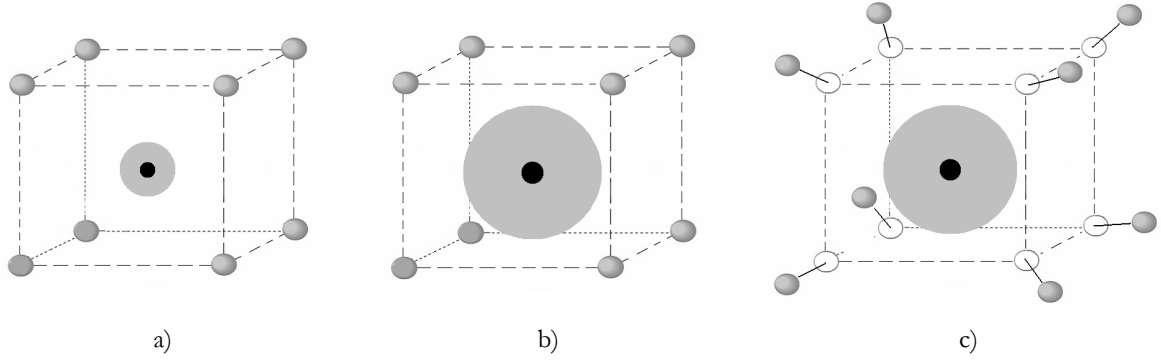


Figura 2.5: Diagrama esquemático de um exemplo de relaxação da rede devido a uma transição electrónica entre estados do defeito.

Seja o caso da absorção de radiação por um defeito, onde os electrões de valência se encontrem no estado fundamental (a), esquematizado na Figura 2.5. No estado excitado (b) o raio iónico efectivo do defeito (núcleo mais electrões de valência ocupando a orbital respectiva identificados pelos círculo a cheio) aumenta pois os electrões movem-se agora a uma distância média maior do defeito. Este aumento, vai aproximar os electrões do defeito aos electrões ligantes da rede, e consequentemente, as forças de repulsão entre eles exercidas deslocam os iões (c), para acomodar o novo “tamanho” efectivo do defeito. O deslocamento será mais significativo para os vizinhos próximos e decrescerá rapidamente com o aumento da distância ao defeito. A diminuição da energia potencial da rede depende não só do deslocamento relativo ao defeito, mas também do deslocamento relativo aos iões envolventes. A relaxação efectua-se através de trocas de energia entre a rede e o defeito, sob a forma de criação ou destruição de fonões.

Neste cenário, os estados quânticos acessíveis aos electrões do defeito inserido num cristal deverão reflectir o número de graus de liberdade da rede cristalina. Assim as suas f.d.o. deverão ser caracterizadas, não só por um índice correspondente ao estado electrónico do electrão do defeito, mas deverão incluir igualmente um índice que defina o estado de vibração da rede, no sentido da equação (2.3). No âmbito das aproximações adiabática e de Condon [55], as equações (2.6) e (2.7), podem ser reescritas numa forma mais geral como:

$$\begin{aligned}
 P(v, \langle m, e |, | k, f \rangle) &= \\
 &= g(v) \sum_e \left[ \left| \langle \varphi_f | \sum_s \mathbf{r} | \varphi_e \rangle \right|^2 \left| \langle \chi_{fke} | \chi_{em} \rangle \right|^2 \delta(E_{em} - E_{fke} - h\nu) \right]^{initial}
 \end{aligned} \tag{2.8}$$



Aqui os índices  $s$  varrem todos os electrões de valência do defeito enquanto que  $m$  e  $k$  identificam os estados de vibração da rede quando esses electrões se encontram respectivamente num dos seus estados electrónicos de maior ( $e$ ) ou menor ( $f$ ) energia. A função  $g(\nu)$  engloba as várias constantes físicas e reflecte a dependência com a frequência da radiação incidente –  $\nu$  no caso da absorção e  $\nu^3$  no caso da emissão. O somatório é sobre todos os estados vibracionais de maior energia e a média  $\left[ \dots \right]^{inicial}$  reflecte a probabilidade dos estados iniciais da transição estarem ocupados. Considerando um sistema em equilíbrio térmico, esta probabilidade pode ser caracterizada por uma distribuição de Boltzmann.

Analise-se o efeito desta interacção electrão-rede nos estados de um dos  $s$  electrões do defeito quando interage com um modo normal  $\omega$  de vibração da rede. A energia potencial nuclear, quando o electrão se encontra num nível electrónico  $n$ , é caracterizada pela energia potencial desse núcleo mais a energia do estado electrónico  $n$ , onde se encontra o electrão. A primeira destas energias pode ser vista como a energia do núcleo fixo na sua posição de equilíbrio ( $E_{0n}$ ) mais a energia de vibração nuclear ( $V_{vib}$ ), enquanto que a segunda será a energia ( $E_{0e}$ ) do electrão no estado  $n$  do núcleo isolado isto é, sem se considerar a rede, mais o potencial devido à existência da rede ( $V_{rede}$ ). Pode-se então escrever para a energia potencial nuclear dos estados inicial e final:

$$\begin{aligned} V_{inicial} &= E_{0n}^i + V_{vib}^i + E_{0e}^i + V_{rede}^i \\ V_{final} &= E_{0n}^f + V_{vib}^f + E_{0e}^f + V_{rede}^f \end{aligned} \quad (2.9)$$

A energia de transição entre os dois estados será dada pela diferença entre estas duas expressões tendo em conta algumas considerações. Analise-se a segunda expressão. Se o núcleo sofreu um deslocamento  $q$  da sua posição de equilíbrio então a primeira parcela foi aumentada de  $m\omega^2 q^2/2$ . A segunda parcela será modificada em função da diferença das energias de vibração do estado final para o inicial ( $\Delta V_1$ ), a energia do electrão  $E_{0e}$  será acrescentada da diferença entre as energias dos estados electrónicos  $\Delta E_{0e}$  para a posição de equilíbrio inicial. A última parcela difere da sua equivalente no estado inicial por um termo  $\Delta V_2$  devido às novas posições dos núcleos. Agrupando os vários  $\Delta V_i$  num potencial de acoplamento único obtemos

$$V_{final} = V_{inicial} + \Delta E_{0e} + \frac{1}{2} m\omega^2 q^2 + V_{acop} \quad (2.10)$$

e expandindo esse potencial em série de Taylor até à segunda ordem nas coordenadas do deslocamento, obtemos para a energia do electrão no estado excitado,

$$V_{final} = E_0 + \frac{1}{2} m \omega^2 q^2 + \langle \varphi_e | V_{acp}^{(1)} | \varphi_e \rangle q + \langle \varphi_e | V_{acp}^{(2)} | \varphi_e \rangle q^2 \quad (2.11)$$

onde  $E_0$  tem o significado da energia electrónica do estado final na posição de equilíbrio do estado inicial. Este resultado pode ser generalizado para a interacção com qualquer um dos  $N$  modos normais de vibração da rede na forma:

$$V = E_0 + \frac{1}{2} \sum_j^N m_j \omega_j^2 q_j^2 + \sum_j^N a_j q_j + \sum_{j,l}^N b_{jl} q_j q_l + \dots \quad (2.12)$$

onde  $m_j$  designa a massa efectiva do modo  $j$  com frequência angular  $\omega_j$  e a notação dos termos de primeira e segunda ordem da expansão do potencial de acoplamento foi simplificada para  $a_j$  e  $b_{jl}$ , respectivamente. De seguida serão analisados alguns casos particulares deste acoplamento.

### 2.3.1. Acoplamento linear

#### *A um único modo de vibração*

Este é o caso em que a transição de estado electrónico no defeito apenas é significativamente sensível a um dos modos de vibração da rede. Esta situação levada ao limite – em que apenas exista acoplamento efectivo a um único modo de vibração – implica que as vibrações do defeito estejam totalmente desacopladas de todos os outros modos de vibração da rede. Esta não é em geral a situação, particularmente no diamante, mas o seu estudo é útil para uma melhor compreensão do fenómeno.

Numa primeira aproximação admita-se que as constantes da força harmónica restauradora são iguais tanto no estado inicial como no final. Isto equivale a considerar apenas os termos de primeira ordem na Eq. (2.11) que toma a forma

$$V_{final} = E_0 + \frac{1}{2} m \omega^2 (q - q_0)^2 - \frac{a^2}{2m\omega^2} \quad (2.13)$$

Verifica-se assim, que a frequência de vibração no estado excitado não é alterada. Este facto induz dúvidas quanto a validade da aproximação linear dado que no estado excitado o electrão

se encontra confinado num volume diferente, sendo por isso de esperar que a frequência de vibração fosse alterada.

Nestas condições as coordenadas normais  $q$  do estado inicial continuam a ser válidas para descrever o estado final pelo que se pode considerar que a nova “caixa cúbica” que define o espaço a que o electrão está confinado continua a vibrar harmonicamente, com a mesma constante de força, mas em torno de uma nova posição de equilíbrio  $q_0$  tal que

$$\frac{\partial \mathcal{V}}{\partial q} = 0 \quad \Rightarrow \quad q_0 = \frac{-a}{m\omega^2} \quad (2.14)$$

pelo que as f.d.o. vibracionais são ainda as funções de onda do oscilador harmónico a uma dimensão da equação (2.4). A energia de relaxação  $E_{rel}$  cedida pelo modo  $\omega$  da rede, define-se como

$$E_{rel} = \frac{a^2}{2m\omega^2} = S\hbar\omega \quad (2.15)$$

onde  $S$  é denominado de factor de Huang-Rhys [56].

Esta aproximação vai reflectir os efeitos causados pela mudança da posição de equilíbrio dos núcleos da rede à volta do defeito. A energia da transição entre dois estados vibracionais  $m$  e  $k$  será apenas sensível à diferença  $p=m-k$ , em quantas de vibração, entre os dois estados e independente dos estados em si,

$$E_{k \rightarrow m} = E_0 + (m-k)\hbar\omega - S\hbar\omega = E_0 + p\hbar\omega - S\hbar\omega \quad (2.16)$$

sendo portanto constante para qualquer temperatura. Esta conclusão vem, uma vez mais, levantar dúvidas sobre a aproximação linear pois, experimentalmente, verifica-se que quando se aumenta a temperatura de observação, a transição desloca-se para energias mais baixas.

A probabilidade de ocorrência da transição será definida pela equação (2.8) substituindo o argumento da função delta por  $(E_0 \pm p\hbar\omega - h\nu)$  – o sinal positivo corresponde a absorção e o negativo à emissão – e considerando que  $\left| \langle \chi_{me} | \chi_{kf} \rangle \right|^2$  pode ser descrito pelo quadrado do integral de sobreposição das f.d.o. vibracionais deslocadas no espaço [55]

$$\langle m | k \rangle^2 = e^{-S} \left( \frac{k!}{m!} \right) S^{(m-k)} \left( L_k^{m-k}(S) \right)^2 \quad (2.17)$$

onde as funções  $L_k^{m-k}(S)$  são os polinómios generalizados de Laguerre de ordem  $k$  em função de  $S$ .

### *A muitos modos distintos*

Neste caso admite-se que a alteração nos modos da rede é pequena mas que o acoplamento se estende aos  $N$  modos de vibração.

No caso das vibrações serem totalmente simétricas no grupo pontual do defeito a generalização a  $N$  modos de vibração é imediata pois cada modo vibra independente dos outros. Continua-se assim com um conjunto de osciladores independentes a vibrar em torno de novas posições de equilíbrio  $q_{0k}$  e a energia do estado excitado será

$$V = E_0 + \frac{1}{2} \sum_j^N m_j \omega_j^2 (q_j^2 - q_{0j}^2) - \frac{1}{2} \sum_j^N \frac{a_j^2}{m_j \omega_j^2} \quad (2.18)$$

em que cada modo se deslocou da sua posição de equilíbrio de acordo com

$$q_{0j} = \frac{a_j}{m_j \omega_j^2} \quad (2.19)$$

cedendo para a rede a energia

$$E_j^{\text{REL}} = \hbar \omega_j S_j = \frac{a_j^2}{2m_j \omega_j^2} \quad (2.20)$$

Definindo um factor de Huang-Rhys  $S_j$  para cada modo, tal que a energia de relaxação cedida pela rede devido ao acoplamento com o modo  $j$  seja dada pela Eq. (2.20), a analogia com a Eq. (2.13) é imediata. A energia da transição  $f k \rightarrow e m$  na qual  $p$  quantas de vibração são excitados pelo acoplamento será dada por

$$E_{f k \rightarrow e m} = E_0 + \sum_j^N (p_j - S_j) \hbar \omega_j \quad (2.21)$$

A probabilidade da transição excitar  $p$  fonões dependerá das várias probabilidades individuais de cada modo transitar entre os estados inicial  $k_j$  e final  $m_j$  emitindo/absorvendo o mesmo número  $p$  de quanta de vibração. A probabilidade das  $N$  transições envolvendo  $p$  fonões é, em virtude da independência dos modos normais, dada pelo produto das probabilidades individuais

$$W_{p_1, p_2, \dots, p_N} = \prod_{j=1}^N W_{p_j} \quad (2.22)$$

### ***A muitos modos degenerados***

Considere-se agora o caso particular em que os vários modos  $k$  envolvidos no acoplamento têm todos a mesma frequência angular  $\omega_k$ .

Para temperaturas próximas de zero, a probabilidade de excitar unicamente um dos  $j$  modos para o estado  $p=p_j$  vai ser dada pelo produto da probabilidade de todos os  $j \neq l$  modos serem excitados para os outros estados possíveis ( $p_j < p_l$ ), com a probabilidade daquele modo ser excitado para o estado  $p$ . Exemplificando para o primeiro fonão ( $p=1$ ), o outro estado possível é a transição para  $p=0$  de todos os modos excepto um (seja o modo  $l$ ). A probabilidade de tal acontecer é dada por

$$\begin{aligned} W_{10} &= W_{00}^{j \neq l} W_{10}^l = \sum_l S_l \exp(-S_l) \times \prod_{j \neq l} \exp(-S_j) = \\ &= \sum_j S_j \exp\left(-\sum_j S_j\right) = S \exp(-S) \quad \text{onde } S = \sum_j S_j \end{aligned} \quad (2.23)$$

Este resultado é idêntico ao caso de acoplamento a um único modo e pode ser generalizado para qualquer  $n$ , e como se verá mais à frente, assume a forma da equação (2.36). Chega-se então à conclusão que para  $T \approx 0$  não existe distinção em termos de probabilidade de transição entre o acoplamento linear a um só modo ou a muitos modos degenerados.

## **2.3.2. Acoplamento quadrático**

### ***A um modo***

A inserção dos termos quadráticos na expansão do potencial de acoplamento introduz novas considerações. Incluindo os termos até segunda ordem da equação (2.11) o potencial no estado excitado toma a forma

$$V = E_0 + \frac{1}{2} m \omega_f^2 (q - q_0)^2 - \frac{a^2}{2m\omega^2 + 4b} \quad \text{em que } \omega_f = \sqrt{\omega_i^2 + \frac{2b}{m}} \quad (2.24)$$

Nesta situação a frequência de vibração no estado excitado não é igual à do estado inicial e depende da grandeza do acoplamento e do modo vibracional em relação ao qual se considera o acoplamento. Esta diferença de frequências vai implicar diferentes espaçamentos em energia nos níveis vibracionais dos estados inicial e final. Por conseguinte, as transições dos níveis

termicamente excitados ( $n_i \neq 0$ ) não vão coincidir com as do nível mais baixo ( $n_i = 0$ ). A nova posição de equilíbrio ( $q_0$ ) e a energia de relaxação da rede passam a

$$q_0 = -\frac{a}{m\omega_i^2 + 2b} \quad (2.25)$$

$$E_{rel} = \frac{a^2}{2m\omega_i^2 + 4b} \quad (2.26)$$

O termo de segunda ordem introduzido nesta aproximação vai caracterizar as alterações nas frequências de vibração devidas à transição electrónica bem como as interacções resultantes da mistura de modos normais independentes do estado inicial. A energia da transição  $f \leftarrow e$  será

$$E_{f \leftarrow e} = E_0 + p\hbar\omega_i + \left(m + \frac{1}{2}\right)\hbar\Delta\omega_{if} - S\hbar\omega_f \quad \text{com} \quad \Delta\omega_{if} = \omega_f - \omega_i \quad (2.27)$$

a qual depende do estado final, pelo que varia com a temperatura, ao contrário do que acontecia no caso de acoplamento linear. Esta situação leva a um desvio na energia da transição e a um aumento da largura da linha em função da temperatura (ver Sec. 2.4.3) em conformidade com o que é usual observar experimentalmente.

### *A muitos modos*

Na expansão da equação (2.24) a  $N$  modos de vibração é conveniente separar os termos diagonais ( $j=l$ ) dos não diagonais ( $j \neq l$ ). No caso dos primeiros a expansão é imediata e o efeito resultante idêntico ao acoplamento a um único modo. As frequências de vibração do modo  $k$  no estado excitado vão ser alteradas e os iões ficam a vibrar em torno de novas posições de equilíbrio de acordo com

$$\omega_{jf} = \sqrt{\omega_{ji}^2 + \frac{2b_j}{m_j}} \quad \text{e} \quad q_{k0} = -\frac{a_j}{m_j\omega_{ji}^2 + 2b_j} \quad (2.28)$$

Mesmo quando todos os termos  $b_j$  são suficientemente pequenos para não alterar significativamente a probabilidade de transição, têm uma forte influência no comportamento da posição em energia e da largura da LZF com a temperatura. Esta influência será estudada na Sec. 2.4.3. Os termos não diagonais vão reflectir no estado final a mistura entre os modos normais do estado inicial e são normalmente de magnitude desprezável.

## 2.4. A forma do espectro óptico

Pretende-se agora relacionar a forma dos espectros ópticos observados, com os modelos teóricos expostos nas Secs. 2.2 e 2.3, permitindo a sua interpretação.

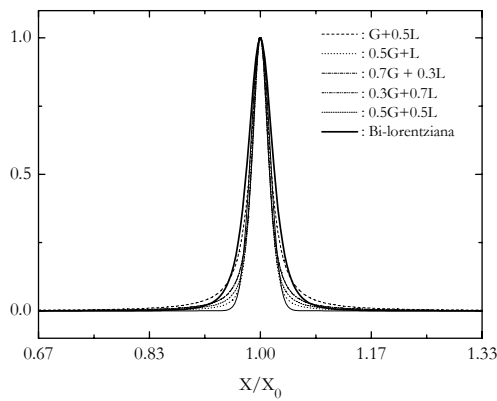
Analise-se a expressão (2.8). Como o ião impureza está inserido num cristal, o número de modos normais da rede é muito grande (da ordem de  $3N$  sendo  $N$  o número de iões da rede). As frequências desses modos são suficientemente próximas para formarem um quasi-contínuo (separação da ordem de  $\nu_{\max}/N \approx 10^{-20} \text{ cm}^{-1}$ ). Considerando a resolução espectral que é possível obter experimentalmente, da ordem de  $10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ , a função delta de Dirac perde o seu carácter discreto e pode ser vista como uma função contínua com máximos espectrais em  $(h\nu-E)$ .

Nas imediações de  $(h\nu-E)$  o comportamento da função delta caracteriza os mecanismos responsáveis pelo alargamento da linha espectral devida à transição. Na impossibilidade de individualizar todos estes processos é habitual reuni-los em dois grupos relativos aos mecanismos de alargamento homogéneos – caracterizados por funções lorentzianas – e heterogéneos – caracterizados por funções gaussianas. No diamante, os mecanismos mais importantes são, no primeiro caso, devidos à dispersão do tempo de vida radiativo dos estados associados a cada um dos átomos indistinguíveis presentes no cristal e ao acoplamento vibrónico (deste último se tratará em detalhe mais a frente). Os segundos são devidos à dispersão estatística das alterações ao campo local, provenientes da presença de defeitos na rede. Estes induzem diferenças de tensão no campo cristalino ao longo do cristal (heterogeneidade do cristal), logo, as distâncias médias do defeito relativamente aos seus vizinhos variam ligeiramente e por conseguinte as frequências de vibração vão também variar de defeito para defeito alargando a linha da transição. É o caso, por exemplo, da presença de átomos de azoto na rede do diamante que, estando aleatoriamente distribuídos vão produzir um alargamento considerável na energia das LZFs. Alargamentos da ordem de 3 meV em diamantes com [N] de algumas centenas de ppm, e de  $\sim 1$  meV em diamantes com pouco N são usuais [57].

Dada a inevitabilidade dos processos homogéneos e a eventual existência dos heterogéneos, a forma da linha resulta da mistura das formas lorentziana e gaussiana de

larguras a meia altura  $w_L$  e  $w_G$  e pode ser descrita por uma função de Voigt. Na Figura 2.6 mostra-se a definição  $V(w_L, w_G)$  desta função e o aspecto que assume para várias razões  $w_L/w_G$ . Analisando a forma de diversas LZFs observadas em diamantes concluiu-se que, a baixa temperatura, podiam ser descritas por uma forma bilorentziana – identificada na figura por  $B(w, x_0)$  – que é um caso particular da função de Voigt em que  $w_L = 1/2 w_G = w$ , sendo  $w$  a largura a meia altura da linha observada experimentalmente [58].

Na prática a largura observada resulta da convolução da forma devida aos mecanismos anteriormente descritos, com uma função gaussiana que caracteriza a resolução do espectrómetro utilizado. Esta resolução pode ser expressa pela largura  $\Delta\nu$  da banda de frequências que o equipamento permite passar em torno da frequência  $\nu$  a ser observada. Desde que  $\Delta\nu \ll \{w_L, w_G, w\}$  tal não deverá deformar a linha permitindo concluir sobre os mecanismos responsáveis pela largura observada.



$$V(w_L, w_G, x_0) \propto \frac{2 \ln 2}{\pi^{3/2}} \frac{w_L}{w_G} \times \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp(-x^2) dx}{\left( \sqrt{\ln 2} \frac{w_L}{w_G} \right)^2 + \left( \sqrt{4 \ln 2} \frac{x - x_0}{w_G} - x \right)^2}$$

$$B(w, x_0) \propto \left[ (x - x_0)^2 + \frac{w^2}{4(\sqrt{2} - 1)} \right]^{-2}$$

Figura 2.6: Formas da função de Voigt. As linhas a traço interrompido representam várias razões  $w_L/w_G$  e a linha a traço cheio representa a forma bilorentziana descrita por [58].

O primeiro termo quadrático da equação (2.8) reflecte a interacção da radiação incidente com a rede, considerada estática, na posição de equilíbrio dos iões. No âmbito das aproximações adiabática e de Condon, para um dado centro óptico, esse termo é independente do estado vibracional em que a rede se encontra, quando a transição têm início. Corresponde ao elemento da matriz dipolar eléctrica responsável pela transição entre os estados electrónicos final ( $f$ ) e inicial ( $i$ ) do defeito. Estes elementos de matriz serão nulos se as respectivas f.d.o. tiverem a mesma paridade. Fica assim definida a importante regra de selecção segundo a qual são apenas permitidas transições se existir uma mudança de paridade. Note-se que no caso das f.d.o. terem a mesma paridade, a transição poderá ainda ser permitida



por outros processos que não por dipolo eléctrico, por exemplo, pela interacção com o momento quadripolar eléctrico.

O segundo termo caracteriza a fracção destas transições, permitidas por paridade, que simultaneamente levam a rede de um estado de vibração  $k$  para um outro estado  $m$ . Juntamente com a função delta espectral vai definir a forma experimentalmente observada. Por este motivo a componente

$$G(\nu) = \sum_e \overline{\left[ \left| \langle \chi_{fk} | \chi_{em} \rangle \right|^2 \right]}^{inicial} \times \delta(\hbar\omega_{fk} - \hbar\omega_{em} - h\nu) \quad (2.29)$$

normalizada a  $\int G(\nu)d\nu = 1$  é conhecida como a função de forma da transição  $fk \leftrightarrow em$ .

### 2.4.1. O espectro de absorção/luminescência

Em experiências de absorção óptica pode-se medir a intensidade,  $I(\nu)$ , do feixe de fótons de frequência  $\nu$  que chega ao cristal, e a intensidade transmitida segundo a mesma direcção. A fracção da potência, por unidade de área, da luz absorvida quando o feixe atravessa uma espessura  $dx$  no cristal, é denominada de coeficiente de absorção,  $\alpha(\nu)$ . Pode ser descrito por:

$$\alpha(\nu) = -\frac{1}{I(\nu)} \frac{dI(\nu)}{dx} \quad (2.30)$$

que na sua forma integral representa a conhecida lei de Beer

$$I(d) = I_0 e^{-\alpha(\nu)d} \quad (2.31)$$

O coeficiente de absorção pode ainda ser relacionado com a probabilidade de transição  $W_{mk}$  por

$$\alpha(\nu) = \frac{W_{mk}(\nu)\rho_{at}}{\rho v} \quad (2.32)$$

onde  $\rho_{at}$  é o número de átomos, por unidade de volume, onde se deu a transição  $fk \rightarrow em$ . Repare-se nesta dependência: o coeficiente de absorção – quantidade mensurável experimentalmente – é directamente proporcional ao número de átomos onde se deu a transição. Como em Abs não existem processos competitivos – ao contrário dos processos de desexcitação não radiativa, observados em luminescência – é então possível determinar a concentração do defeito que deu origem ao sinal observado no espectro de Abs. Por outro lado  $\alpha(\nu)$  também é proporcional à probabilidade de transição, logo, também o é, à função de

forma descrita pela equação (2.29). Fica assim estabelecida a relação entre os modelos descritos anteriormente e as observações experimentais, podendo ser resumida por

$$\begin{aligned} \alpha(\nu) &\propto \nu \cdot G(\nu) && \text{absorção} \\ A(\nu) &\propto \nu^3 \cdot G(\nu) && \text{emissão} \end{aligned} \quad (2.33)$$

Os processos que envolvem fotoluminescência são mais complicados que os de absorção. Nestes a emissão está intimamente ligada aos mecanismos de relaxação não radiativa no cristal e a forma do espectro de emissão é afectada pela distribuição térmica da população dos estados excitados.

Analise-se o caso mais simples<sup>4</sup>: o acoplamento linear a um modo, ou vários degenerados, que como já se mostrou pode ser simplesmente caracterizado pelo coeficiente de Huang-Rhys,  $S$ .

Para se obter a probabilidade de criação de um determinado número de fonões  $p$ , aquando da transição entre dois estados  $m$  e  $k$ , é necessário ter em conta todas as transições para as quais  $m$  difere de  $k$  por  $p$ . Definindo então  $p=m-k$ , efectua-se a média ponderada sobre a ocupação dos diversos estados vibracionais inicial e final e a equação (2.17) toma a forma

$$\begin{aligned} \langle m|k \rangle^2 &= \sqrt{\frac{n+1}{n}}^p e^{-S(2n+1)} J_p(2S\sqrt{n(n+1)}) \\ \text{com } n &= \frac{1}{e^{(\hbar\omega/kT)} - 1} \end{aligned} \quad (2.34)$$

onde  $n$  é o factor de Bose-Einstein e  $J_p(x)$  é a função de Bessel de primeira ordem com argumento imaginário definida como:

$$J_p(x) = \left(\frac{x}{2}\right)^p \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(x^2/4)^k}{k!(p+k)!} \quad (2.35)$$

Verifica-se portanto a dependência da função de forma com o factor de Huang-Rhys e com a temperatura através do factor de Bose-Einstein tanto directamente como pela função de Bessel.

---

<sup>4</sup> No que se segue será analisado o caso da absorção. As diferenças para o caso da luminescência serão introduzidas quando necessário.

Os máximos definidos pela função delta vão ser dados pelas equações (2.16) ou (2.21) consoante o caso. Estas expressões não dependem dos estados finais da transição pelo que a energia a que se observa a transição é constante com a temperatura. Quaisquer efeitos de deslocamento da energia observados com a variação da temperatura, não poderão ser devidos ao termo linear do potencial de acoplamento e será necessário refinar a aproximação utilizada, introduzindo os termos de segunda ordem. Na ausência de termos quadráticos os espectros de Abs e de emissão serão a imagem no espelho um do outro, centrados na LZF (ver Figura 2.7 (a)). No âmbito da aproximação de Condon a transição mais provável é a aquela que ocorre no momento em que o ião se encontra na sua posição de equilíbrio (transição B) a que corresponderá uma linha mais intensa no espectro. Quando no estado excitado, o electrão pode sofrer transições por decaimento não radiativo até ao nível de energia mais baixo e daí transitar para o estado inicial dando origem ao espectro de emissão.

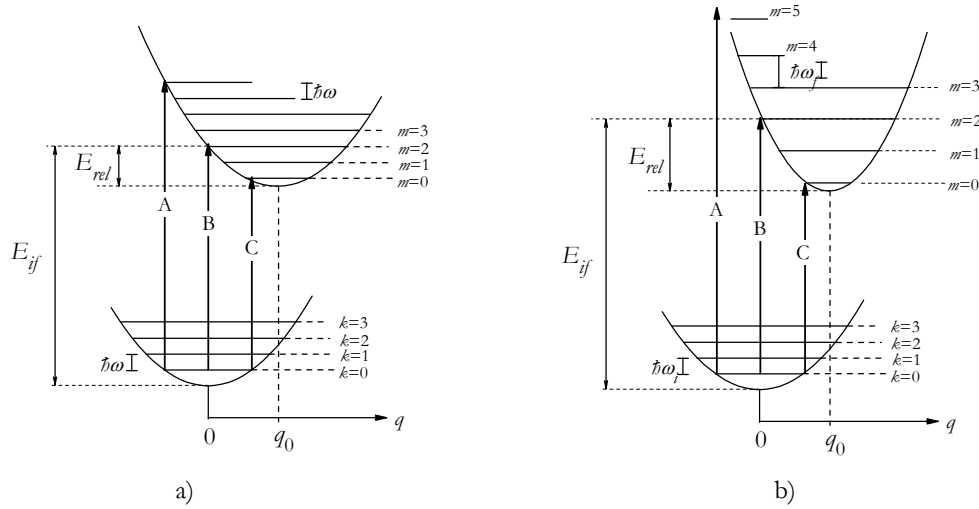


Figura 2.7: Diagrama das coordenadas de configuração, para uma transição entre um estado inicial ( $k=0$ ) e um estado final  $m$ , no caso do acoplamento a um modo  $\omega$  considerando apenas os termos lineares (a) ou adicionando os termos quadráticos (b) do potencial de acoplamento. O eixo  $q$  representa a coordenada normal à qual o acoplamento é efectuado.

Quando se introduzem os termos quadráticos no potencial que descreve o acoplamento, a energia da transição – equação (2.27) – vai depender do estado final da transição e da separação entre os níveis do estado fundamental e os do estado excitado. Perde portanto a sua independência com a temperatura. Repara-se na quebra da imagem no espelho na Figura 2.7

(b) devida às diferentes frequências de vibração dos estados inicial e final. Também a curvatura da parábola que representa a energia electrónica – no âmbito da aproximação adiabática – é diferente nos dois estados devido às diferentes constantes da força restauradora.

## 2.4.2. O espectro a baixas temperaturas

Para temperaturas próximas de zero tais que  $k_B T \ll \hbar\omega$  apenas o nível mais baixo de energia está ocupado. No acaso do acoplamento linear este nível corresponde a  $m=0$  logo os polinómios de Laguerre da expressão (2.17) são unitários para qualquer valor de  $S$  [59] e a probabilidade da transição  $0 \rightarrow n$  reduz-se a uma distribuição de Poisson da forma

$$W_{n0}(T \approx 0) = \frac{S^n}{n!} e^{-S} \quad (2.36)$$

às quais correspondem as energias dadas pela equação (2.16) fazendo  $p=n$ .

Para  $S=0$  (não existência de acoplamento) o espectro ficaria restrito à LZF. A função de forma da equação (2.29) depende do quadrado do integral de sobreposição das f.d.o. dos osciladores harmónicos vibrando em torno da mesma posição de equilíbrio. Como a ortonormalidade das funções  $\chi$  implica que  $\langle \chi_n | \chi_m \rangle$  seja nulo para  $n \neq m$ , apenas transições sem o envolvimento de fonões são permitidas. Para valores de  $S$  elevados a probabilidade de existirem transições envolvendo vários fonões aumenta e por conseguinte obtém-se uma banda vibrónica mais ou menos larga consoante o valor de  $S$ .

Na Figura 2.8 mostram-se as probabilidades de transição esperadas, resultantes da equação (2.36) para vários valores de  $S$  considerando que o único estado vibracional ocupado é o estado fundamental. Na realidade, às riscas corresponderão formas voigtianas, resultantes dos processos de alargamento previamente descritos. As energias a que surgem as riscas, correspondentes a cada estado  $n$ , são dadas pela equação (2.16).

Verifica-se que para valores elevados de  $S$  o máximo de probabilidade deixa de corresponder às transições puramente electrónicas – sem envolvimento de fonões – sendo deslocado em energia para valores de  $n$  próximos de  $S$  com energia  $E_0 + S\hbar\omega$ . Esta observação permite concluir que o número de fonões envolvidos na transição mais provável é da ordem de  $S$ . O factor de Huang-Rhys é então uma boa medida da grandeza do acoplamento vibrónico. Aos valores de  $S$  mais elevados corresponderão maiores deslocamentos dos iões da

rede da sua posição de equilíbrio ao qual corresponderá uma maior energia de relaxação cedida pela rede.

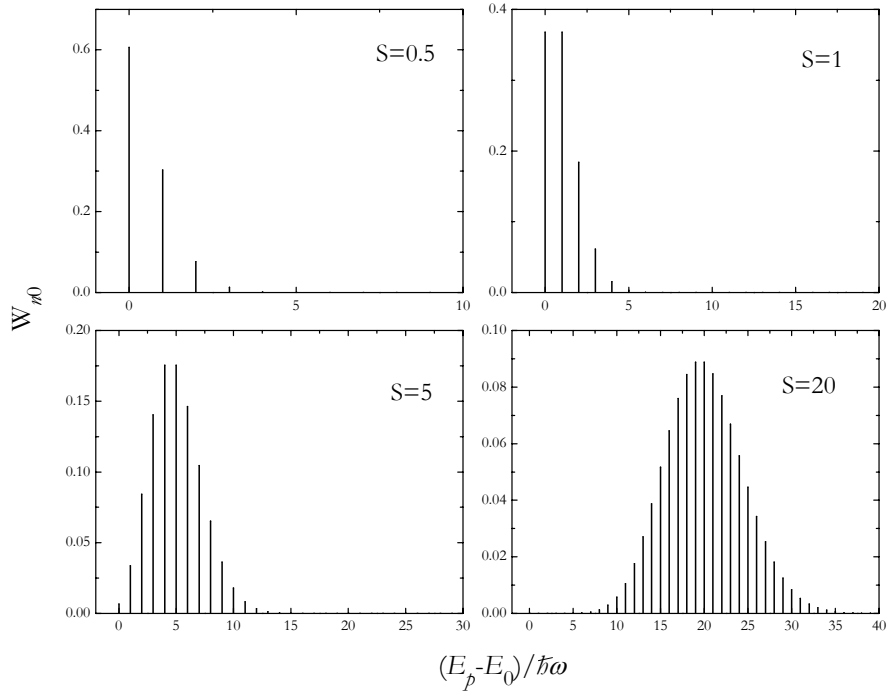


Figura 2.8: Diagrama exemplificando o alargamento da banda vibrónica para vários valores de  $S$ , para temperaturas próximas de zero, segundo o modelo do acoplamento linear. As energias a que surgem as riscas estão em unidades de quantas de vibração relativos à energia da transição puramente electrónica.

Para se determinar a forma do espectro de  $n$  fonões é necessário ter em consideração que esses  $n$  fonões de energia  $\hbar\omega$  são o resultado de todas as combinações possíveis nas quais são criados  $n-1$  fonões com energia  $\hbar\omega - \hbar\nu$  e ao mesmo tempo é criado um fonão de energia  $\hbar\nu$ . Estas combinações são dadas pela convolução dos dois processos, se assumirmos que todos os modos relevantes vibram independentemente Assim  $W_n(\omega)$  para  $n > 1$  será:

$$W_n(\omega) = \int_0^{\omega_{max}} W_1(\nu) W_{n-1}(\omega - \nu) d\nu \quad (2.37)$$

onde  $\omega_{max}$  corresponde à frequência máxima dos modos da rede e a normalização é devida a

$$\int_0^{\omega_{max}} W_n(\omega) d\omega = \frac{S^n e^{-S}}{n!} \quad e \quad \sum_n \int_0^{\omega_{max}} W_n(\omega) d\omega = 1 \quad (2.38)$$

Partindo das equações (2.33), (2.36) e (2.38), obtendo-se experimentalmente a baixas temperaturas a forma do primeiro fonão e o valor de  $S$ , é possível recriar todo o espectro para qualquer número de fonões.

A validade da Eq. (2.36) é posta em causa quando existem termos quadráticos no acoplamento. No caso do diamante, pode-se pressupor que o termo de correcção à probabilidade é suficientemente pequeno para poder ser desprezado [57].

### 2.4.3. Os efeitos da temperatura

Analisando agora o caso para temperaturas diferentes de zero, o cálculo da probabilidade de transição terá de ter em conta que níveis vibracionais do estado inicial, de energia mais elevada ( $m \neq 0$ ), poderão estar termicamente povoados. Como consequência a Eq. (2.34) vai tomar valores dependentes também da função de Bessel que já não é unitária, e do valor de  $m$ . Pode-se assim prever, no caso do acoplamento linear, o comportamento das probabilidades de transição correspondentes à criação/destruição de  $p$  fonões sabendo a frequência angular  $\omega$  e o factor  $S$ .

A Figura 2.9 mostra a previsão da evolução da probabilidade de transição envolvendo  $p$  fonões, descrita pela Eq. (2.34), em função da temperatura. Foi seleccionada uma situação comum em centros ópticos, devidos a defeitos extrínsecos em diamante, onde o acoplamento é fraco – caracterizado por  $S=1$  – e os modos de vibração envolvidos são da ordem de algumas dezenas de meV – neste exemplo  $\hbar\omega=50$  meV. Verifica-se que para temperaturas inferiores a 100 K, a probabilidade de transição mantém-se aproximadamente constante (relativamente à probabilidade para  $T \approx 0$ ) passando então a aumentarem as transições envolvendo dois e três fonões à custa das transições de zero e um fonão que começam a diminuir. Esta situação descreve o facto dos níveis termicamente excitados do estado inicial estarem agora povoados pelo que, processos envolvendo a criação e/ou a destruição de um ou mais fonões de frequência  $\omega$  começam a concorrer com as transições puramente electrónicas.

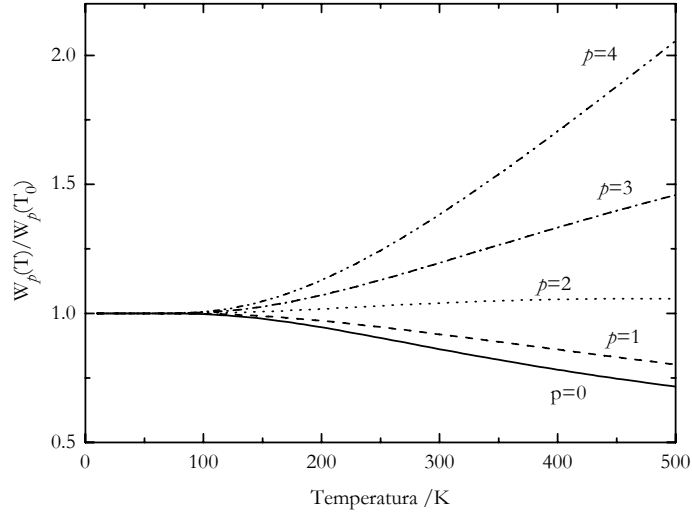


Figura 2.9: Comportamento com a temperatura da probabilidade de transição entre estados separados por  $p$  quantas de vibração. A probabilidade  $W_p$  está normalizada à temperatura mais baixa para cada  $W_p$ . Mostra-se o resultado da Eq. (2.34), correspondente aos valores de  $p=0\dots 4$  no caso de acoplamento linear a um modo efectivo de  $\hbar\omega=50$  meV com  $S=1$ .

### *O comportamento das linhas de zero fonões*

Baseados na Eq. (2.34) obtém-se para a probabilidade de transição da LZF, relativa a toda a banda vibrónica,

$$\frac{W_0}{W_{total}}(T) \propto \exp \left[ - \int_0^{\omega_{max}} W_1 [2n(\omega) + 1] d\omega \right] \quad (2.39)$$

Em diversos casos observa-se experimentalmente que à variação da temperatura está associado um deslocamento em energia e um alargamento da LZF. Este facto não é previsto pela aproximação linear e assim mais algumas considerações são necessárias.

Seja o caso do deslocamento do máximo de energia. Fitchen [60] considera a LZF como uma variável termodinâmica dependente do volume ( $V$ ) do cristal, da temperatura ( $T$ ) e da pressão ( $P$ ) podendo-se deduzir para a variação da energia com a temperatura a forma

$$\left( \frac{\partial \hbar\nu}{\partial T} \right)_P = \left( \frac{\partial \hbar\nu}{\partial T} \right)_V + \left( \frac{\partial \hbar\nu}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (2.40)$$

onde a primeira parcela se refere a uma variação intrínseca da energia da LZF com a temperatura (desvio dinâmico) prevista pela introdução do termo quadrático e a outra parcela diz respeito a um desvio induzido pela variação de volume do cristal devida à temperatura (desvio estático).

O desvio dinâmico pode ser explicado tendo em conta que, com a introdução do termo quadrático, já se admite que as constantes da força restauradora no estado final sejam, em cada modo, diferentes das do estado inicial, logo os respectivos quantas de vibração terão energias diferentes. Com o aumento da temperatura, os estados iniciais de energia mais elevada também são povoados e Maradudin [61] deduziu para a energia da LZF a expressão

$$h\nu(T) \propto \int_0^{\omega_{max}} \rho(\omega) \left[ n(\omega) + \frac{1}{2} \right] d\omega \equiv h\nu_{T=0} + C^{le} \cdot \int_0^{\omega_{max}} \rho(\omega) n(\omega) d\omega \quad (2.41)$$

e um alargamento lorentziano, com largura a meia altura dada por

$$\Gamma(T) \propto \int_0^{\omega_{max}} \rho^2(\omega) n(\omega) [n(\omega) + 1] d\omega \quad (2.42)$$

onde  $\rho(\omega)$  é uma função que especifica a distribuição de frequências  $\omega_k$  entre  $\omega \rightarrow \omega + d\omega$  ou seja, a densidade de energia. A intensidade da linha para a frequência  $\omega$  é o resultado da soma das intensidades das frequências  $\omega_k$  dos vários modos tais que  $\omega_k = \omega$ . A função  $\rho(\omega)$  não é trivial de obter mas algumas aproximações permitem descrever de forma satisfatória os resultados observados. Sobre ela se falará mais à frente

O alargamento da linha deve-se a que, para diferentes temperaturas, existirão diferentes estados iniciais com possibilidade de serem ocupados, logo as transições são efectuadas a partir de muitos estados estreitamente espaçados causando por isso uma dispersão de frequências. Como os equipamentos não têm resolução suficiente para individualizar todas estas linhas muito estreitas, o que se observa é um alargamento da LZF.

Análise-se agora o desvio estático i.e. o desvio devido à dilatação da rede com a temperatura. Esta dilatação vai induzir uma diminuição da grandeza do campo cristalino. Pela definição de módulo de Bulk o primeiro factor da segunda parcela da Eq. (2.40) pode ser reescrito como

$$\left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = -B \left( \frac{\partial E}{\partial P} \right)_T = -B\mathcal{A} \quad (2.43)$$

onde  $B$  é o módulo de Bulk do cristal,  $V$  o volume e  $\mathcal{A}$  o desvio em energia da LZF em função da pressão hidrostática. O segundo factor pode ser considerado como uma função da



temperatura que caracterize percentualmente a expansão da rede, e é denominado de coeficiente de expansão volumétrica  $e(T)$ . Integrando em  $T$  a segunda parcela da Eq. (2.40) vai-se obter para o desvio estático a forma

$$L(T) = -BA \int_0^T e(T) dT \quad (2.44)$$

Conhecendo o valor de  $A$  experimentalmente através de experiências de compressão uniaxial e utilizando o valor do módulo de Bulk característico do cristal pode-se então caracterizar o desvio total da LZF dependente da temperatura

$$\hbar \nu(T) = \hbar \nu_{T=0} + C^{\text{te}} \cdot \int_0^{\omega_{\text{max}}} \rho(\omega) n(\omega) d\omega - BA \int_0^T e(T) dT \quad (2.45)$$

### *A distribuição de frequências $\rho(\omega)$*

O problema de encontrar a densidade de energia  $\rho(\omega)$  pode, em diversas situações, ser simplificado quando se impõem algumas restrições aos termos quadráticos do acoplamento. Assim, Maradudin [61] assume que na ausência de modos localizados, os modos importantes para o acoplamento linear também o são para o termo quadrático e que este último pode ser expresso em função de modos lineares totalmente simétricos na forma  $b_{ij} \propto a_i \cdot a_j$ . Nestas condições pode-se definir uma função de distribuição de frequências pela equação

$$\rho(\omega) = \sum_i a_i^2 \delta(\omega - \omega_i) \quad (2.46)$$

a qual pode ser escrita em função da probabilidade de transição do primeiro fonão – que é uma manifestação do acoplamento linear – como

$$\rho(\omega) \propto W_1(\omega) \omega^2 \quad (2.47)$$

Esta equação traduz a aproximação que ao longo deste trabalho será referida como de Maradudin. Quando as condições impostas aos modos de vibração, para que esta aproximação seja válida, não puderem ser admitidas é necessário determinar  $\rho(\omega)$  por outro processo que não imponha condições tão restritas. Um destes processos é a aproximação a modos contínuos, proposta por Debye, que de seguida se abordará.

Um cristal real é um meio discreto com os iões em posições periódicas mas intervaladas pela distância interiónica – seja essa distância  $a$ . No entanto, em determinadas situações pode ser aproximado a um meio contínuo onde cada modo de vibração é caracterizado por um

comprimento de onda  $\lambda$ . Esta simplificação será válida para modos com  $\lambda \gg a$  pois nessa situação todos os iões vizinhos se deslocam de aproximadamente a mesma distância pelo que o facto de os iões se encontrarem espaçados de  $a$  ou estarem contíguos não é significativo. Para modos com  $\lambda \approx a$  ou  $\lambda \ll a$  tal não se verifica. Quando  $\lambda \approx a$  as deslocações de iões vizinhos são marcadamente diferentes logo os modos do cristal contínuo são bastante diferentes dos do cristal real. Para  $\lambda \ll a$  o cristal real nem possuiria modos de tão baixo comprimento de onda, enquanto que a aproximação contínua permite qualquer c.d.o..

A densidade de energia será o produto da energia de cada modo pelo número de modos com essa energia num intervalo de frequências, isto é  $\rho(\omega) = \hbar \omega \cdot g(\omega)$ . Uma estimativa da densidade  $g(\omega)$  de modos num meio contínuo será:

$$g(\omega)d\omega = 3 \frac{V}{(2\pi)^3} (4\pi k^2 dk) = 3 \frac{V}{2\pi^2 v^3} \omega^2 d\omega \quad (2.48)$$

onde  $V$  é o volume do cristal,  $k$  o vector de onda correspondente ao modo  $\omega = vk$  e  $v$  a velocidade de propagação da onda no cristal. Debye aproxima a densidade dos modos do cristal real a este resultado para qualquer c.d.o. dos modos até ao limite mínimo para o qual já não existem modos da rede, nomeadamente,

$$g_D(\omega) = \begin{cases} g(\omega) & \Leftarrow \omega \leq \omega_{max} \\ 0 & \Leftarrow \omega > \omega_{max} \end{cases} \quad (2.49)$$

onde  $\omega_{max}$  é a frequência de corte escolhida de forma que contenha todos os modos possíveis do cristal, assim

$$\int_0^{\omega_{max}} g_D(\omega) d\omega = 3N \quad \text{e} \quad \omega_{max} = v \left( 6\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.50)$$

Por conseguinte obtêm-se nestas condições a densidade de energia como

$$\rho(\omega) \propto \omega^3 \quad (2.51)$$

Com esta aproximação é possível descrever todos os modos de vibração do cristal sem colocar qualquer restrição. Nomeadamente, poderem ser modos não simétricos ou modos locais, o que não era permitido pela aproximação de Maradudin.

## 2.5. A simetria do defeito

Uma das informações que se deseja obter de forma a identificar a estrutura de um defeito inserido numa matriz cristalina é a sua simetria. De acordo com o princípio de Neumann “*qualquer propriedade física dum cristal tem de incluir os elementos de simetria do grupo pontual do cristal*”, logo esta informação pode ser obtida experimentalmente, nomeadamente por espectroscopia óptica. Para tal utiliza-se um campo perturbador que possua propriedades anisotrópicas. O campo aplicado pode ser o mesmo que dá origem ao sinal de absorção (ou luminescência) ou então um campo externo que altere uma propriedade física do cristal, revelando-se essa alteração no espectro óptico. Neste trabalho utilizou-se, em várias fases do estudo, o segundo método, em que o campo perturbador consistiu de tensões uniaxiais – provocando a variação das distâncias interiónicas – aplicadas a amostras devidamente orientadas.

A interpretação dos resultados obtidos é facilitada pelo recurso à teoria de grupos pelo que, nas secções que se seguem, serão apresentados os principais resultados da sua aplicação ao problema em questão.

### 2.5.1. Simetria e degenerescência orientacional

Num ambiente cristalino, o grupo de simetria pontual de um qualquer defeito pontual, tem de ser um subgrupo do grupo de simetria do cristal hospedeiro. Na prática, a grande maioria dos defeitos existentes em cristais possui simetria inferior à da matriz cristalina. No caso do diamante, os elementos de simetria do defeito têm de coincidir com os elementos de simetria do grupo cúbico  $O_h$  e verifica-se que a quase totalidade dos defeitos pontuais conhecidos, possui simetria inferior à cúbica. Os eixos e planos de simetria dos centros são orientados na rede de acordo com direcções cristalográficas específicas, definidas pela simetria da própria rede. Assim, num cristal cúbico, apenas podem existir centros não cúbicos

distribuídos por sete sistemas de simetria (diferenciados pela direcção do seu eixo principal de simetria), pertencentes a cinco classes cristalográficas [62]. A Tabela 2.1 sumaria estas possibilidades.

A característica mais importante dos centros de simetria inferior à cúbica é a sua degenerescência orientacional. De facto, o centro pode ocupar na rede cúbica várias posições energeticamente equivalentes, mas segundo diferentes orientações. O número destas orientações equivalentes em que um defeito se pode acomodar na rede vai depender da ordem do grupo de simetria deste ( $g$ ) e da rede ( $G$ ). Quanto mais simétrico for o centro, i.e. maior ordem de simetria, menos formas equivalentes o centro tem para se orientar na rede. No diamante, onde  $G(O_h)=48$ , o número destas orientações vai variar entre 3, para um defeito de simetria  $D_{4h}$ , e 48 para um defeito de simetria  $C_1$ . De uma forma geral este número é dado por  $R=G/g$ .

Classe cristalográfica	Grupo pontual	$R=48/g$	Eixo principal de simetria
Tetragonal	$D_{4h}$	3	$C_4//[001]$
	$C_{4v}$ , <u><math>D_{2d}</math></u> , $D_4$ , $C_{4h}$	6	
	$C_4$ , $S_4$	12	
Trigonal	$D_{3d}$	4	$C_3//[111]$
	$C_{3i}$ , <u><math>C_{3v}</math></u> , $D_3$	8	
	<u><math>C_3</math></u>	16	
Rômbico	$D_{2h}$	6	I: $C_2//[110]$ ; $C_2'[1\bar{1}0]$ ; $C_2''[001]$
(I e II)	<u><math>C_{2v}</math></u> , <u><math>D_2</math></u>	12	II: $C_2//[001]$ ; $C_2'[100]$ ; $C_2''[010]$
Monoclínico	$C_{2h}$	12	I: $C_2//[110]$
(I e II)	<u><math>C_2</math></u> , <u><math>C_{1h}</math></u>	24	II: $C_2//[001]$
Triclínico	$C_i$	24	Sem restrições
	<u><math>C_1</math></u>	48	

Tabela 2.1: Classes cristalográficas, respectivos sub grupos não cúbicos e multiplicidades  $R$  de degenerescência orientacional, do grupo de simetria  $O_h$ . São igualmente identificados os elementos de simetria comuns (eixo principal de simetria). Os sub grupos pertencentes ao grupo  $T_d$  (grupo pontual de cada sítio da rede cúbica) encontram-se sublinhados. Para estes a multiplicidade deve ser dividida por 2 uma vez que  $G(T_d)=24$ .

A anisotropia espacial de um defeito não cúbico, resulta na absorção e/ou emissão de luz, por cada grupo de centros paralelos a uma dada orientação – das possíveis no grupo de simetria do cristal – com forte carácter anisotrópico. No entanto, esta anisotropia é destruída macroscopicamente, devido à existência na rede de centros com diversas orientações, energeticamente equivalentes, bem como ao facto de estarem estatisticamente distribuídos, com igual probabilidade, pelas  $R$  possíveis orientações. A consequência é um cristal cúbico opticamente isotrópico. A degenerescência orientacional assim criada, pode ser levantada por aplicação de campos exteriores anisotrópicos, observando-se um desdobramento da linha correspondente à transição óptica. Os campos frequentemente utilizados são o electromagnético polarizado (polarização da luminescência), compressivo (tensões uniaxiais), eléctrico (efeito de Stark) e magnético (efeito de Zeeman).

### **2.5.2. Efeitos da compressão uniaxial**

Em espectroscopia óptica de diamantes a utilização de tensões uniaxiais, a par de experiências de EPR, tem-se revelado o método mais eficaz para a determinação da simetria do centro responsável pelas transições observadas. Tem as vantagens de poder ser utilizado tanto em Abs como em PL para determinar inequivocamente a classe cristalográfica do defeito (o que não acontece com a polarização da luminescência que apenas pode ser utilizado em PL e não permite inferir sem ambiguidade qual a simetria); ser suficientemente sensível, permitindo resolver a estrutura das linhas relativamente largas, (da ordem do meV) encontradas em diamante; assim como as montagens experimentais necessárias não serem particularmente complicadas (ao contrário da utilização de campos eléctricos ou magnéticos). Tem no entanto, a desvantagem de não distinguir entre grupos isomórficos, pelo que apenas é possível determinar o sistema de simetria do defeito e não o seu grupo de simetria pontual. Esta limitação é ultrapassada utilizando campos perturbadores que não possuam simetria de inversão (como o campo eléctrico ou magnético).

Quando o cristal é submetido a compressões mecânicas dão-se deslocamentos atómicos e a distância média entre os iões da rede é alterada, provocando a sua deformação. Esta deformação será diferenciada consoante a orientação da tensão relativamente aos eixos de simetria do cristal. Se existir na rede cristalina um defeito com simetria tal que possua centros orientados com igual probabilidade segundo as várias direcções equivalentes do cristal – por

exemplo um defeito de simetria trigonal  $C_{3v}$ , com centros igualmente distribuídos pelos 4 eixos  $\langle 111 \rangle$  equivalentes do cubo – será de esperar que compressões segundo uma determinada direcção, afectem de forma diferente os centros com diferentes orientações relativamente a essa direcção. Ou seja, os estados energéticos destes centros, que dependem essencialmente da sua interacção com a rede, serão alterados de forma diferente. Assim, as transições envolvendo estes estados, deixam de ser observadas à mesma frequência e a degenerescência orientacional é removida. A linha espectral foi desdobrada e a partir deste desdobramento é possível inferir a simetria do defeito. Repare-se que não existe um desdobramento real dos níveis de energia do defeito, mas sim um desvio diferenciado entre os níveis correspondentes a orientações segundo a compressão aplicada e segundo as outras direcções.

### 2.5.3. Cálculo dos desdobramentos devidos a tensões uniaxiais

Os deslocamentos atômicos induzidos pela compressão podem ser vistos como uma perturbação ao hamiltoniano do sistema rede-defeito. Se esses deslocamentos forem pequenos, quando comparados com a distância interiônica, o potencial resultante pode ser expandido em série de Taylor, o que em primeira ordem, significa que esse potencial é proporcional à tensão aplicada (lei de Hooke).

$$V_P = \sum_{i,j} A_{ij} \sigma_{ij} \quad (2.52)$$

Os coeficientes  $A_{ij}$  são elementos do tensor de segunda ordem, que descreve a resposta do centro à tensão aplicada, dependentes das simetrias do centro e da perturbação. São determinados pela transformação de coordenadas que liga os elementos de simetria comuns aos grupos pontuais do defeito e das tensões uniaxiais ( $D_{\infty h}$ ). O tensor  $\sigma$  descreve a tensão aplicada e os seus elementos  $\sigma_{ij}$  representam a componente, segundo a direcção  $i$ , da pressão exercida no plano perpendicular à direcção  $j$ . Depende da simetria do cristal e da grandeza da força exercida.

A determinação da simetria do defeito implica a descrição completa do desdobramento observado, nomeadamente: o número de componentes em que a linha se desdobra nas direcções paralela e perpendicular à compressão, a intensidade relativa dessas componentes e a magnitude do desdobramento.

Por argumentos simples de simetria verifica-se que o número de componentes é igual ao número de diferentes orientações, relativas à direcção da tensão aplicada, que o centro pode

tomar na rede cúbica. No exemplo anterior (centro trigonal  $C_{3v}$ ) essas direcções correspondem às quatro orientações possíveis –  $(111)$ ,  $(\bar{1}11)$ ,  $(1\bar{1}1)$  e  $(11\bar{1})$  – que o eixo de simetria  $C_3$  pode tomar na rede cúbica. Seja esse eixo um dos eixos directores dum novo sistema cartesiano de coordenadas locais  $(X,Y,Z)$  para o defeito. Como não existem restrições à orientação dos outros eixos, estes são determinados por regras trigonométricas, em função das coordenadas da rede cristalina. Obtêm-se então, para as quatro orientações possíveis:

	X	Y	Z
centros 1	$11\bar{2}$	$\bar{1}10$	$111$
centros 2	$1\bar{1}2$	$\bar{1}\bar{1}0$	$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$
centros 3	$\bar{1}12$	$110$	$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$
centros 4	$\bar{1}\bar{1}2$	$1\bar{1}0$	$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$

Tabela 2.2: Orientações possíveis de um centro de simetria  $C_{3v}$  numa rede cúbica de simetria  $T_d$ .

Para estabelecer a magnitude do desdobramento é necessário calcular o desvio em energia que cada tipo de centro vai sofrer quando o cristal é submetido a tensões segundo uma determinada direcção. Para tal é preciso resolver a equação (2.52), conhecendo o tensor de resposta  $\mathbf{A}$  e o tensor das tensões aplicadas  $\boldsymbol{\sigma}$ , para cada grupo de centros. Para determinar sem ambiguidade o sistema de simetria do defeito não é necessário ter em consideração todas as direcções possíveis de compressão [63], é suficiente considerar apenas os efeitos das tensões uniaxiais segundo direcções paralelas aos eixos cristalográficos principais do cristal hospedeiro:  $[001]$ ,  $[111]$  e  $[110]$  no caso de cristais cúbicos. Compressões segundo estas direcções baixam a simetria do cristal respectivamente para tetragonal, trigonal e rômbrica.

Também o cálculo do tensor  $\mathbf{A}$  é simplificado fazendo uso das propriedades de simetria das f.d.o. que descrevem os estados envolvidos na transição e das regras de selecção. A teoria de grupos permite determinar inequivocamente quais as transições permitidas e proibidas por simetria, bem como a sua polarização, reduzindo o número de componentes  $A_{ij}$  que é necessário calcular. Não é possível no entanto obter a grandeza do desvio nem a sua intensidade. Para tal, é necessário fazer uso da teoria das perturbações.

O hamiltoniano  $H_p$  da perturbação é invariante perante todas as operações de simetria do grupo e assim pode ser escrito como

$$\mathbf{H}_p = \sum_{r,m} A(\Gamma^r; m) \cdot \sigma(\Gamma^r; m) \quad (2.53)$$

onde  $A(\Gamma^r; m)$  e  $\sigma(\Gamma^r; m)$  se transformam como as funções de base de ordem  $m$ , para a  $r$ -ésima representação irredutível, do grupo de simetria pontual do cristal, em que é possível decompor as representações dos elementos de matriz  $A_{ij}$  e  $\sigma_{ij}$ . Estes elementos têm de se transformar de forma idêntica para garantir a invariância do hamiltoneano, comportando-se portanto como simples produtos de coordenadas.

A teoria das perturbações prevê, em primeira ordem, que o efeito dum potencial perturbador seja descrito pelos valores próprios da matriz secular que representa a perturbação. Necessita-se então de calcular os elementos da matriz de perturbação  $\langle \Psi_2(\Gamma_2) | \mathbf{H}_p | \Psi_1(\Gamma_1) \rangle$  diferentes de zero, para cada uma das direcções de compressão. No caso particular da transição ser entre estados não degenerados, as f.d.o. que representam os estados inicial e final da transição têm de se transformar como as representações unidimensionais do grupo pontual de simetria. Pelas regras de selecção do produto de representações, os únicos elementos de matriz diferentes de zero são aqueles cuja perturbação se transforma como uma representação totalmente simétrica. No caso dos defeitos em cristais cúbicos isto implica que apenas as perturbações totalmente simétricas afectem os estados não degenerados, e por conseguinte, apenas os elementos de matriz que contenham a representação  $A_1$  (para  $T_d$ ) são diferentes de zero, contribuindo para o desvio (ou desdobramento) da energia.

A distribuição espacial da intensidade e da polarização da radiação (emitida ou absorvida durante a transição), correspondente a cada um dos elementos da matriz dipolar eléctrica (ou magnética), é equivalente a um oscilador harmónico clássico. No caso particular dos únicos elementos da matriz diferentes de zero, serem segundo uma das direcções principais de simetria do cristal, obtem-se um oscilador linear (designado de oscilador  $\pi$ , ou dipolo hertziano) dirigido segundo esse eixo. A emissão ou absorção será máxima no plano equatorial e mínima ao longo do eixo referido. Dependendo da existência de outros elementos de matriz diferentes de zero o oscilador pode ser planar de forma genérica elíptica (denominado de oscilador  $\sigma$ ), ou volumétrico, com a forma genérica de um elipsóide.

A intensidade  $I$ , de cada linha desdobrada  $l$ , é proporcional à probabilidade de transição, por conseguinte, para um dipolo obtem-se:

$$I(\xi) \propto \sum_{i,k} \xi_i \xi_k \left( \sum_l d_i^l d_k^l \right) \quad (2.54)$$



onde  $\xi_i$  é um vector que define a polarização da radiação incidente,  $d_i^l$  é a componente, segundo o eixo cristalino  $i$  ( $i=x,y,z$ ), do elemento de matriz do momento dipolar eléctrico da  $l$ -ésima transição.

Kaplyanskii foi pioneiro nestes cálculos e determinou os desdobramentos esperados quando a simetria de um cristal cúbico é reduzida por compressão uniaxial [62, 63, 64]. Para tal socorreu-se de várias aproximações, que serão analisadas de seguida.

Começou por assumir nos seus cálculos que as transições ópticas eram caracterizadas por osciladores clássicos dipolares (circulares ou lineares). Esta aproximação influencia as intensidades das várias componentes do desdobramento. Apesar de não invalidar o cálculo do número de componentes pode facilmente induzir em erro pois poderão ser previstas componentes que, para um dipolo genérico elíptico, tenham intensidade próxima de zero segundo um dos eixos da elipse. Assumiu ainda, que todas as outras interações eram suficientemente pequenas para poderem ser desprezadas, quando comparadas com a interacção por dipolo eléctrico e que, no caso da luminescência, não existiam orientações preferenciais de excitação. O constrangimento devido a esta última aproximação foi posteriormente levantado e os cálculos complementados para o caso da radiação incidente ser polarizada, paralela ou perpendicularmente à detecção [65].

Considerou que as deformações devidas à compressão eram uniformes e elásticas (i.e., seguiam a lei de Hooke) e que os efeitos da compressão apenas eram sentidos pelos estados de energia dos centros anisotrópicos – ou seja a simetria do cristal hospedeiro mantinha-se inalterada. Esta aproximação é equivalente a considerar que todos os estados envolvidos na transição não são degenerados, o que não é certamente o caso mais geral. Os pequenos deslocamentos dos iões da rede podem deformar a simetria do campo cristalino, levantando a degenerescência orbital.

Posteriormente, os cálculos foram complementados para estados duplamente degenerados em centros de simetria trigonal [66], tetragonal [67], bem como quando se incluem os efeitos do acoplamento spin-órbita nas transições dipolares entre estados A e E dum defeito trigonal [68].



## *Capítulo 3*

### **O azoto e o níquel em diamante**

O azoto é a impureza mais abundante em diamantes naturais bem como nos sintéticos quando, durante o processo de síntese, não são tomadas medidas para o evitar. A maioria das propriedades ópticas do diamante, bem como em certa medida as propriedades térmicas, eléctricas e mecânicas, são influenciadas pela existência do azoto. A sua importância é tal, que desde cedo o arranjo que o azoto toma na rede cristalina serviu de base para uma classificação tipológica básica dos diamantes, descrita na Sec. 3.1.1. Pode existir em várias formas e estados de carga na rede cristalina, desde um átomo isolado em posição substitucional (com carga neutra ou positiva) até estruturas complexas envolvendo outras espécies atómicas e/ou lacunas. As formas mais comuns serão abordadas nas Secs. 3.1.2 e 3.1.3 e o processo de formação de agregados de azoto, bem como a sua relação com as condições de crescimento, na Sec. 3.2.

Na síntese do diamante pelo método de HPHT é comum utilizarem-se ligas metálicas de níquel como solvente/catalizador. Apesar da diferença de tamanhos entre os átomos de Ni e de C (o raio covalente do Ni é ~50% superior ao do C), este metal incorpora-se na rede cristalina como um defeito pontual. Assim, nos diamantes crescidos na presença de Ni são observados diversos centros ópticos e magnéticos característicos da sua presença, descritos na Sec. 3.3.

Quando a temperatura de crescimento ultrapassa a temperatura, para a qual os átomos de azoto ganham mobilidade – ou as amostras são submetidos a tratamento térmicos a pressão e temperatura elevadas – observam-se, nos diamantes que contenham Ni, várias alterações nos espectros ópticos e magnéticos. Estas serão abordadas na Sec. 3.4 e o seu estudo, tema deste trabalho, será detalhado nos capítulos seguintes.

## 3.1. Azoto

### 3.1.1. Classificação tipológica

Desde o início do século XX que as diferenças nos espectros de Abs de diferentes grupos de diamantes levou à sua divisão em dois tipos denominados de tipo I e II [69]. Posteriormente, verificou-se que estes dois tipos correspondiam respectivamente à existência ou não de azoto na rede cristalina. Actualmente utiliza-se uma classificação baseada não só na quantidade de azoto mas também na sua forma, que consiste em várias subdivisões dos tipos I e II. A Tabela 3.1 apresenta as características dos principais subtipos. Na Figura 3.1 mostram-se os espectros de IR, devidos a presença de azoto, típicos de cada uma das formas, activas no IR, em que o azoto se encontra.

Tipo	Sub tipo	Características	EPR	UV-VIS	IR	Observações
I	IaA	Agregados de 2 átomos de N	—	Opaco acima dos 4 eV	Forma A	2N ( $N_A$ )
	IaB	Agregados com mais de 2 Azotos	—		Forma B	4N-V ( $N_B$ )
	Ib	O azoto existe isolado em posição substitucional ( $N_S$ )	Centro P1		Forma C	$N^0$
			—		Forma X	$N^+$
II	IIa	Quantidade de azoto não detectável $[N] < 1$ ppm	Linha única isotrópica	Sem Abs até aos 5.5 eV		
	IIb					Propriedades semicondutoras

Tabela 3.1: Caracterização tipológica dos diamantes.

As várias formas de azoto produzem assinaturas características, visíveis nos espectros de transmissão na região do infra-vermelho entre  $800\text{ cm}^{-1}$  e  $1400\text{ cm}^{-1}$ . Esta zona espectral situa-se antes da absorção intrínseca da rede onde, transições envolvendo a excitação de um só fonão, são proibidas por simetria para o cristal perfeito. A relação entre o coeficiente de absorção, medido na região espectral característica de cada uma das formas, e a respectiva concentração de N foi estabelecida em diversos trabalhos [70, 71, 72]. Estas relações serão utilizadas neste estudo para monitorar as formas de azoto e respectivas concentrações presentes nas amostras.

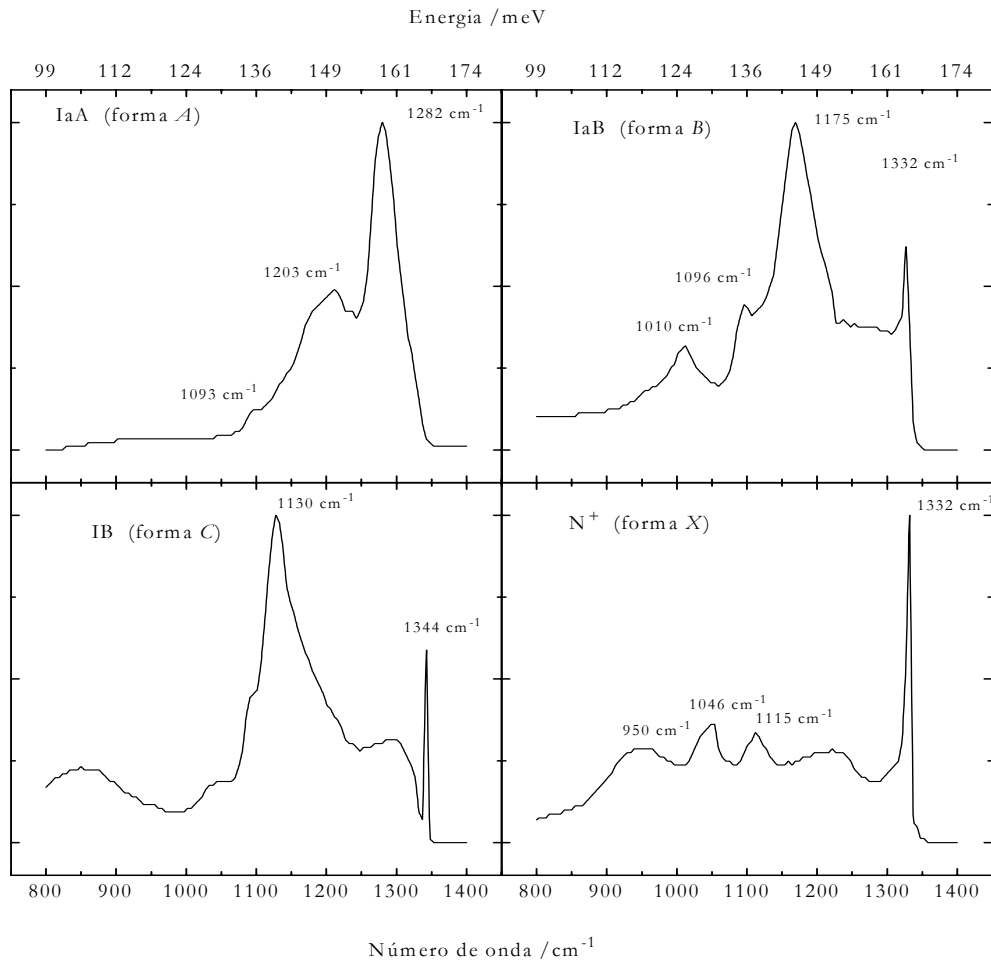


Figura 3.1: Espectros de IR típicos para várias formas de azoto presentes em diamante [72].

### 3.1.2. Azoto isolado

A forma mais simples de azoto encontrada em diamante é também a mais comumente encontrada nos diamantes sintéticos quando crescidos a temperaturas<sup>5</sup> inferiores a 1500 °C. Trata-se de um átomo isolado em posição substitucional [12]. Os diamantes em que esta é a forma dominante do N são referidos como do tipo Ib e as suas propriedades ópticas e magnéticas apresentam características únicas. O átomo de azoto em posição substitucional, forma quatro orbitais híbridas com os átomos de C que o rodeiam. Neste arranjo, o electrão que sobra dá origem a um sinal magnético – caracterizado por  $I=1$ ,  $g=2.0024$  e simetria trigonal  $C_{3v}$  em torno de  $[111]$  – denominado de P1 [73]. A distorção trigonal observada experimentalmente [74, 75], foi inicialmente explicada como uma redução de simetria devida a efeitos do tipo Jahn-Teller [73, 76]. No entanto, os resultados experimentais sobre a reorientação do defeito na rede, bem como cálculos teóricos posteriores, vieram mostrar que a distorção trigonal era devida à ocupação, pelo electrão extra, de uma orbital antiligante numa das ligações N–C [77, 78, 79]. O modelo aceite actualmente é que o electrão extra é responsável pelo aumento, em cerca de 35%, do tamanho de uma das ligações C–N e daí a distorção trigonal observada.

A existência de  $N_s$  vai dar origem ao espectro de IR da forma C, idêntico ao representado na Figura 3.1 [73]. Este é caracterizado por apresentar uma banda com máximo de intensidade a  $1130\text{ cm}^{-1}$  e um pico estreito a  $1344\text{ cm}^{-1}$ . O primeiro é devido às vibrações do átomo de azoto e o modo de maior energia deve-se às vibrações da ligação N–C alongada, responsável pela distorção trigonal referida [80, 81].

Em diamantes contendo boro ou níquel em posição substitucional foi identificada no espectro de IR uma nova forma, denominada de forma X (ver Figura 3.1), caracterizada por um pico muito estreito aos  $1332\text{ cm}^{-1}$  e duas ou três pequenas bandas a energias inferiores ( $960, 1046, 1115\text{ cm}^{-1}$ ) [82]. Estes sinais foram atribuídos a um átomo de N isolado com carga positiva, resultante da transferência de um dos electrões – do átomo de N – para uma outra

---

<sup>5</sup> Experimentalmente é difícil determinar com precisão a temperatura a que o crescimento/recozimento a pressões e temperaturas elevadas é efectuado. De uma forma geral existe um erro de cerca de  $\pm 50\text{ °C}$  em todos os valores apresentados na literatura. Assim, e para facilitar a leitura, serão apresentados sem erro ao longo deste trabalho, estando implícito um erro de  $\pm 50\text{ °C}$ .

espécie aceitadora, daí só ser observado em diamantes onde existam estas espécies [72]. Os mesmos autores verificaram ainda que a banda a  $1115\text{ cm}^{-1}$  apenas era visível se, durante o crescimento, tivesse sido adicionado cobalto.

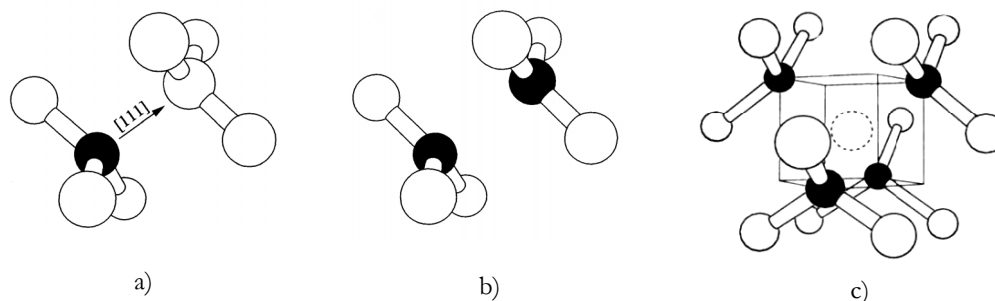


Figura 3.2: Diagrama mostrando a posição dos átomos de azoto (círculos cheios a preto) relativamente aos átomos de carbono (círculos abertos) em: a) diamantes do tipo Ib, evidenciando a ligação alongada; b) diamantes do tipo IaA; e c) diamantes do tipo IaB, onde o círculo a tracejado representa a lacuna. As hastes representam as ligações entre o átomo de N e o átomo de C mais próximo.

Quando diamantes do tipo Ia ou Ib são irradiados e aquecidos a  $300\text{ °C}$  (Ia) ou  $650\text{ °C}$  (Ib) é observado um sinal – denominado de H1a – detectável na zona do IR a  $1450\text{ cm}^{-1}$  [83, 84, 85, 86]. Estudos de substituição isotópica de  $^{12}\text{C}$  por  $^{13}\text{C}$  e de  $^{14}\text{N}$  por  $^{15}\text{N}$  [87, 88] demonstraram a participação inequívoca de um átomo de N e átomos de C – em número desconhecido – nas vibrações observadas. Posteriormente foram estudadas amostras contendo diferentes misturas isotópicas de  $^{12}\text{C}$  e  $^{13}\text{C}$  permitindo esclarecer a dúvida quanto ao número de C's envolvidos. Foi identificada a existência de um átomo de azoto, situado a meia distância de dois carbonos (idênticos e vizinhos próximos), desviado do eixo da ligação [89]. Cálculos teóricos, permitiram concluir que o centro H1a é devido às vibrações desse átomo, numa direcção perpendicular ao eixo que une os dois carbonos [89].

No espectro de diamantes do tipo Ib, a absorção na zona do visível inicia-se a  $1.7\text{ eV}$  aumentando continuamente até ao UV, onde se junta a três bandas largas, aumentando então rapidamente de intensidade [90]. Esta absorção é essencialmente devida a uma banda vibrónica com máximo aos  $4.64\text{ eV}$  e LZF aos  $4.05\text{ eV}$  [91]. Vários estudos de correlação entre o sinal observado no IR (banda C) e o espectro óptico no UV-VIS [92, 93, 94, 95] vieram mostrar que a banda na zona do UV estava associada à presença de azoto e que o coeficiente de absorção a  $4.6\text{ eV}$ ,  $\mu_{\text{UV}}$ , estava relacionado com a concentração atômica de azoto [N], por:

$$[N] = \frac{25}{45} \mu_{uv} \text{ ppm} \quad (3.1)$$

sendo o coeficiente de absorção expresso em  $\text{cm}^{-1}$ .

O electrão extra do azoto confere a este defeito o papel de dador. Medidas de fotocondutividade revelaram a existência de um nível de energia 1.7 eV abaixo da banda de condução [96, 97] que, juntamente com o comportamento do espectro óptico na zona do UV (descrito acima), têm justificado a utilização deste valor como o nível dador do  $N_s$ . Posteriormente este valor foi relacionado com a energia de ionização térmica e obteve-se 2.2 eV para o valor da energia de ionização óptica [98]. O estudo da fotocondutividade e do sinal de EPR, em diamantes crescidos por CVD, parecem confirmar o valor de 2.2 eV para a energia de ionização óptica [99].

A existência de azoto substitucional, disperso pelo cristal, afecta a largura da linha de Raman, observada a  $1332 \text{ cm}^{-1}$ , característica do diamante [95]. Dos dados experimentais é possível retirar uma relação empírica entre o conteúdo de azoto e a largura dessa linha [100]:

$$\begin{aligned} \Gamma_{1332} &= 1.6 + 1.52 \times 10^{-3} \times [N_s] \quad \text{cm}^{-1} \\ \Gamma_{1332} &= 1.57 + 0.97 \times 10^{-3} \times [N_A] \quad \text{cm}^{-1} \end{aligned} \quad (3.2)$$

### 3.1.3. Agregados de azoto

Em diamantes naturais, devido à extensão temporal em que decorreu o seu crescimento e às temperaturas a que foi sujeito – cerca de  $10^9$  anos a  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  [101] – o azoto apresenta-se essencialmente na forma de agregados de dois (diamantes IaA) ou mais (diamantes IaB) átomos de azoto [102, 71]. Os primeiros são constituídos por um par de átomos de N na posição de primeiros vizinhos [102] como se elucida na Figura 3.2 (b). Este defeito não possui electrões desemparelhados pelo que não é possível observar sinais de EPR característicos. O espectro de IR, na zona do primeiro fonão, tem a forma  $\mathcal{A}$ , que se mostra na Figura 3.1, caracterizado por um pico aos  $1282 \text{ cm}^{-1}$  e dois sinais de menor intensidade aos  $1203 \text{ cm}^{-1}$  e  $1093 \text{ cm}^{-1}$ . Cálculos teóricos [103] vieram confirmar que um defeito, constituído por  $N_A$ , dá origem a vibrações com ressonâncias a estes valores, confirmando-se a atribuição do espectro de IR a este defeito. Desde a identificação deste centro, têm sido efectuadas diversas medidas [104, 105, 106, 95] relacionando a concentração dos átomos de azoto presentes nesta forma,



com o coeficiente de absorção do pico a  $1282\text{ cm}^{-1}$  ( $\mu_{1282}$  em  $\text{cm}^{-1}$ ) sendo a relação actualmente aceite dada por

$$[N_A] = 16.5 \times \mu_{1282} \text{ ppm} \quad (3.3)$$

O espectro de Abs no UV, em diamantes do tipo IaA, exhibe uma absorção contínua com início por volta dos 3.76 eV, onde um acentuado aumento da intensidade se estende até à energia de início da BC [107, 108]. Esta absorção foi inicialmente interpretada como sendo devida a transições electrónicas de ionização do defeito para a BC [109]. Sobrepostas a esta absorção são ainda observadas várias bandas vibrónicas cujas intensidades relativas se relacionam com a concentração de  $N_A$  [84, 102]. Estas bandas, foram posteriormente relacionadas com a existência de um defeito, de simetria trigonal, cuja banda vibrónica era a responsável pela Abs observada no UV-VIS [102, 110].

Em experiências de efeito de Hall identificou-se o início da fotocondutividade 4.04 eV abaixo da BC [111]. Apesar de não ser possível definir com precisão o início da banda de absorção, em resultado da existência de bandas vibrónicas, é razoável supor – considerando que são os electrões, os transportadores de carga – que o início da absorção e da fotocondutividade serão coincidentes e, por conseguinte, o  $N_A$  é um dador profundo cuja energia se situa  $\sim 4$  eV abaixo da BC.

A estrutura da forma de azoto observada em diamantes do tipo IaB ainda não está claramente estabelecida. Actualmente aceita-se que seja composta por quatro átomos de N, na posição correspondente aos vértices de um tetraedro, em torno de uma lacuna como se exemplifica na Figura 3.2 (c) [98, 112]. A esta forma corresponde o espectro de IR representado na Figura 3.1 (forma B) constituído por um pico estreito à energia de Raman do diamante ( $1332\text{ cm}^{-1}$ ); um outro pico a  $1175\text{ cm}^{-1}$ , cuja intensidade domina o espectro, e ainda dois outros de menor intensidade a  $1096\text{ cm}^{-1}$  e  $1010\text{ cm}^{-1}$ . Vários autores estudaram a relação entre a concentração do azoto e o coeficiente de absorção a  $1282\text{ cm}^{-1}$  [113, 114, 104, 105, 106, 95] sendo o valor actualmente aceite dado por

$$[N_B] = 79.4 \times \mu_{1282} \text{ ppm} . \quad (3.4)$$

Em Abs, PL e PLE é observado um sinal na zona do UV, denominado de N9, constituído por 3 LZFs, às energias de 5.254, 5.264 e 5.279 eV e respectivos fonões [115, 116, 117, 118]. A intensidade deste sinal está correlacionada com a intensidade do espectro de IR

associado a  $N_B$ , pelo que foi sugerido que o defeito responsável por estes sinais seja a forma  $B$  do azoto [119, 105].

### *Outras formas de azoto*

Quando o diamante é irradiado, com um feixe de partículas com energia suficiente para remover um átomo de carbono da sua posição na rede, formam-se lacunas e interstícios. Estas lacunas adquirem mobilidade na rede quando o cristal é sujeito a temperaturas de  $\sim 800^\circ\text{C}$  [84, 120] e podem ser capturadas pelas várias formas de azoto presentes na amostra.

Quando um átomo de  $N_S$  captura uma lacuna forma-se o defeito NV, em diamantes do tipo Ib, dando origem a vários sinais ópticos e magnéticos [121]. O estado de carga negativo  $(NV)^-$  – observado em diamantes com concentrações de azoto elevadas (superiores a 100 ppm) – está relacionado com uma banda vibracional, cuja LZF de simetria trigonal, é observada a 1.945 eV [121] e com o sinal de EPR designado de W15 [122]. No estado de carga neutro  $(NV)^0$  – observado em amostras com concentração de azoto reduzida – relaciona-se com uma LZF a 2.156 eV [123, 124].

Em diamantes do tipo IaA, a lacuna vai ser capturada pelo par  $N_A$  dando origem a bandas de Abs com LZF à energia de 2.467 eV – centro H3 [125] – no estado electricamente neutro; e 1.257 eV – centro H2 [126] – no estado negativo. Analogamente, em diamantes do tipo IaB a lacuna associa-se a  $N_B$  formando um complexo, supostamente constituído por duas lacunas e quatro Azotos, dando origem ao centro H4 com a LZF a 2.498 eV [125]. Vários estudos teóricos sobre estes defeitos foram realizados mas a estrutura exacta destes ainda não está cabalmente estabelecida [103, 127, 128].

Um outro centro óptico, denominado de N3 (duplete centrado a 2.598 eV), está também relacionado com agregados de azoto. A transição é observada em Abs, PL e CL, em diamantes do tipo IaA, num defeito que possui simetria trigonal, e a intensidade da sua absorção correlaciona-se com a de dois outros centros, N2 (2.596 eV) e N4 (3.603 eV) [84, 116, 119]. Em EPR dá origem ao sinal denominado de P2, donde foi possível estimar a sua concentração como sendo cerca duas ordens de grandeza inferior à dos defeitos  $N_A$  ou  $N_B$  [129, 130]. O modelo actualmente aceite para o centro N3 admite a existência de 3 átomos de azoto num plano  $\{111\}$  dispostos em posição substitucional, ligados a uma lacuna [131, 132]. Apesar da plausibilidade deste modelo, os cálculos teóricos efectuados não permitiram explicar completamente as propriedades ópticas dos centros N2-N4 [133, 134].

Resta referir um defeito extenso que, durante muito tempo, foi considerado como sendo constituído por átomos de azoto [135, 136]: as plaquetas. Actualmente, sabe-se que não são formadas por átomos de N, mas que, o azoto é incorporado nestas como uma impureza [137, 124, 138]. As plaquetas são um defeito de empilhamento, que acontece durante o processo de crescimento. São visíveis ao microscópio e apresentam tamanhos que variam entre alguns nanómetros e as dezenas de micrómetros. À sua existência está associada uma banda, denominada de B', observada no espectro de IR entre os  $1375\text{ cm}^{-1}$  e os  $1358\text{ cm}^{-1}$  [139, 140] e ainda uma banda larga observada por PL, centrada aos  $1.25\text{ eV}$  [141, 142]. A controvérsia, em torno da forma e quantidade de azoto presente neste defeito persiste, contudo, o modelo que começa a prevalecer, é o que considera que as plaquetas são constituídas por uma condensação de interstícios de carbono num plano  $\{001\}$  [143].

### 3.2. O processo de agregação

Quando átomos de azoto se juntam para formar complexos de mais átomos estamos perante o fenómeno de agregação. A agregação do N em pares foi primeiramente observada, em diamantes naturais, aquecendo-os a temperaturas elevadas [144]. Para evitar a grafitação subjacente usou-se uma pressão estabilizadora mantendo as condições P-T dentro da zona estável do diamante. Os trabalhos que se seguiram, tanto em diamantes naturais como sintéticos, permitiram no seu todo desenvolver uma boa descrição do processo de agregação [145, 146, 147].

Numa primeira fase do crescimento dos cristais, o azoto é incorporado na forma de átomos isolados. Corresponde aos diamantes tipo Ib, raros na natureza, mas que formam a grande maioria dos sintéticos. Na natureza, o seu crescimento deu-se a profundidades entre os 140 e os 200 Km, a temperaturas entre  $900$  e  $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$  (no caso dos sintéticos, corresponde a crescimentos a temperaturas próximas dos  $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Após passarem algum tempo nestas condições, cerca de  $10^9$  anos, são ejectados para a superfície. Durante o tempo que se mantiveram a grandes profundidades, os átomos de azoto migram, formando os pares  $\text{N}_2$ , dando origem aos diamantes do tipo IaA, “vulgarmente” encontrados por extracção. Nos cristais sintéticos este processo equivale a aquecer as amostras do tipo Ib a temperaturas

superiores a 1500 °C, à pressão de 5.5 GPa, durante 30 min. Esta agregação dá-se segundo um mecanismo cinético de segunda ordem, de acordo com a equação:

$$Kt = \frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \quad (3.5)$$

onde  $C$  e  $C_0$  são as concentrações final e inicial de azoto isolado,  $K$  é uma constante que mede a razão da agregação, isto é, a fracção de átomos que se agregam por unidade de tempo e temperatura.

Para tempos de permanência no manto terrestres mais longos (entre  $2 \times 10^8$  a  $2 \times 10^9$  anos) ou a temperaturas mais altas (cerca de 1400 °C), os pares de azoto também migram e vão-se aglomerar em conjuntos maiores ( $N_B$ ), formando os diamantes do tipo IaB. Comparativamente, equivale a aquecer diamantes sintéticos a temperaturas superiores a 2600 °C. Na Figura 3.3 pode-se ver um diagrama do processo.

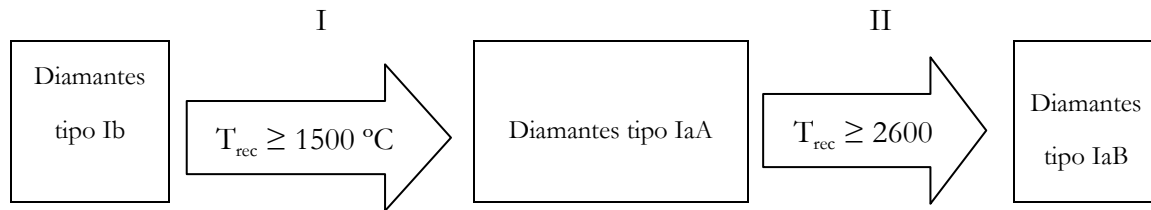


Figura 3.3: Diagrama resumindo o processo de agregação dos átomos isolados de azoto em aglomerados de vários átomos. No processo I a temperatura de agregação depende da existência de lacunas e/ou defeitos de Ni (ou Co) e ainda da pressão.

Este modelo cinético (equação (3.5)), apesar de usualmente aceite, não explica a existência de alguns diamantes naturais nos quais apenas existe  $N_B$  em muito baixa concentração [148]. Para estes cristais, a aplicação da equação anterior dá um tempo de permanência no manto terrestre duas ordens de grandeza superior à idade da Terra.

O processo de agregação pode ser acelerado pela existência de lacunas – criadas por exemplo, por irradiação com partículas de elevada energia – que, quando se tornam móveis a temperaturas de ~800 °C, migram pela rede e são capturadas pelos átomos isolados de azoto. Esta captura dá origem a pares NV (responsáveis pelo centro 1.945 eV), que se difundem pela

rede e posteriormente agregam um outro átomo de azoto formando um novo defeito (NVN) relacionado com o centro H3. A lacuna separa-se então do par de Azotos, deixando estes agregados, e reinicia-se todo o processo [85].

### **3.2.1. O papel do Ni na agregação do azoto**

Experimentalmente, verificou-se que, em diamantes sintéticos crescidos na presença de níquel (ou cobalto), a agregação do azoto acontece a temperaturas inferiores às necessárias quando estes metais de transição não estão presentes – particularmente nas zonas correspondentes aos sectores de crescimento  $\{111\}$  [149, 150, 151]. A cinética deste processo é diferente da habitualmente observada em diamantes naturais. Afasta-se do comportamento descrito pela equação (3.5) dependendo da concentração do metal utilizado como solvente/catalizador durante o crescimento [150, 151]. Este desvio traduz-se num acelerar da agregação. Em virtude de não serem encontradas, dentro dos limites de detecção, evidências experimentais (centros 1.945 eV, H3 e H2) da formação de complexos envolvendo lacunas e azoto, o desvio observado foi relacionado com a existência de azoto, na forma que dá origem ao centro H1a, e a um outro defeito extrínseco não identificado [151]. Outra explicação possível é que o desvio seja resultante de um processo de agregação em dois estágios. Numa primeira fase existirá libertação de lacunas de eventuais complexos Ni–nV (ou libertação de interstícios de C) o que por sua vez favorecerá a migração de átomos de N e a consequente agregação numa segunda fase [150]. Este último modelo, tem a vantagem de explicar porque é que a agregação é superior em zonas do cristal ricas em níquel, em acordo com as observações experimentais.

### 3.3. Níquel

A identificação dos defeitos estruturais envolvendo níquel e a sua relação com os diversos centros ópticos e magnéticos, observados em diamantes sintéticos crescidos na sua presença, tem sido uma tarefa particularmente difícil, sendo na sua quase totalidade, puramente circunstancial. Apesar destes centros terem sido extensivamente estudados nas últimas décadas, apenas num deles foi categoricamente identificada a presença de átomos de Ni [152].

A incorporação dos átomos de Ni na rede do diamante, faz-se preferencialmente nos sectores de crescimento orientados segundo  $\langle 111 \rangle$  [153, 154, 155, 22] e a sua localização na rede – intersticial ou substitucional – depende da quantidade/forma de azoto presente na amostra [156]. De facto, como já foi referido, o azoto substitucional é um dador em diamante e por conseguinte a sua concentração controla o nível de Fermi bem como o estado de carga dos defeitos electricamente activos.

Como se mostrará, enquanto que a existência de Ni substituindo um átomo de carbono está categoricamente aceite, o mesmo não se pode dizer sobre a forma intersticial. Outras formas de Ni, associado a lacunas ou a outras espécies atómicas têm igualmente sido aventadas. As várias hipóteses, assim como os seus prós e contras, serão abordadas nesta secção, tendo em conta os resultados experimentais e cálculos teóricos entretanto acumulados.

#### 3.3.1. Ni em posição substitucional

A primeira proposta que átomos de Ni formam defeitos pontuais extrínsecos, foi avançada há já quatro décadas [157]. Resultou da observação, em cristais crescidos na presença de Ni e ricos em azoto (tipicamente  $[N] > 50$  ppm) – e unicamente nestes – de um sinal de EPR característico destas amostras. Neste sinal – denominado W8 e caracterizado por ter  $S=3/2$ ,  $g=2.0310$  e simetria tetraédrica – foi posteriormente detectada a estrutura isotópica do Ni, em amostras enriquecidas com  $^{61}\text{Ni}$ , confirmando o envolvimento deste metal no centro [158]. A identificação da posição substitucional do Ni na rede, resultou da observação em

experiências de EPR pulsado (FT-EPR), da estrutura HF do sinal W8 [159]. Esta correspondia ao esperado para um defeito tetraédrico em diamante, i.e., 4 átomos de carbono como primeiros vizinhos, segundo  $\langle 111 \rangle$ , e outros 12 como segundos vizinhos, segundo  $\langle 110 \rangle$ . Utilizando o modelo de “Ludwig and Woodbury” [160] foi atribuída carga negativa e configuração electrónica  $3d^7$  ao átomo de Ni responsável pelo sinal W8. O estado fundamental é  $^4A_2$  e esperam-se estados excitados  $^4T_2$  e  $^4T_1$  [159].

Nas mesmas amostras em que o sinal W8 é observado, o espectro óptico é dominado por dois centros com LZFs a 1.885 eV<sup>6</sup> e 2.51 eV [161]. Na Figura 3.4 (a) mostra-se um espectro de Abs, na zona do visível, característico destes diamantes. O facto destes centros apenas surgirem em amostras crescidas na presença de Ni, levou a que fosse proposto que resultassem de defeitos envolvendo átomos de níquel. Estudos posteriores tentaram mostrar uma correlação entre a concentração do centro W8 e a intensidade do sinal de Abs destes dois centros ópticos, mas os resultados não foram de todo conclusivos, ainda que de facto se possa inferir uma tendência no caso do centro 2.51 eV [162]. Experiências de compressão uniaxial provaram que os dois centros resultam de transições dipolares eléctricas. No 2.51 eV, essas transições ocorrem entre estados  $A_2$  e  $T_2$  num ambiente tetraédrico [163] e, para o 1.885 eV entre estados  $A_1$  e  $B_1$  num ambiente rômbo I [164]. A diferença de simetrias destes defeitos indica que as transições observadas devem ter origem em defeitos diferentes. As similaridades entre o W8 e o 2.51 eV levaram a que este último fosse aceite como tendo origem no mesmo defeito que o primeiro. Resultados de foto-EPR, indicam, que o estado fundamental  $^4A_2$ , do defeito responsável pelo W8 se encontra  $\sim 2.5$  eV abaixo da BC, reforçando a associação anterior [165]. A atribuição dos centros W8/2.51 eV ao Ni<sup>-</sup> substitucional é ainda fortalecida pelas estimativas teóricas para a energia do nível aceitador Ni<sub>s</sub><sup>-/0</sup> [166, 167].

---

<sup>6</sup> O centro 1.885 eV aparece, por vezes, denominado na literatura como o centro 1.883 eV. Ambas as denominações dizem respeito ao mesmo centro.

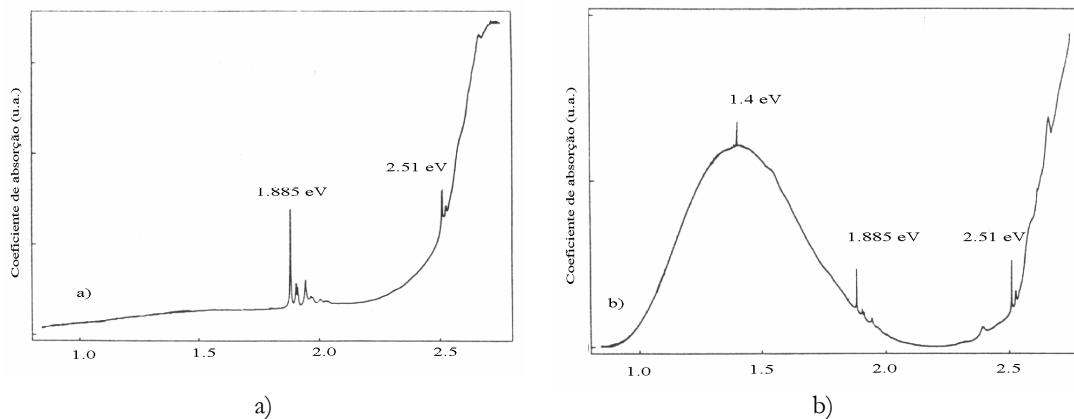


Figura 3.4: Espectros de Abs, na zona do visível, de diamantes sintéticos crescidos na presença de níquel como catalizador/solvente. Em a) não foram utilizados fixadores de azoto, sendo a sua concentração estimada em 250 ppm enquanto que em b) os diamantes foram crescidos utilizando 2.5% de Zr como fixador de azoto diminuindo a sua concentração para 30 ppm. Figura adaptada de [154].

### 3.3.2. Ni em posição intersticial

Em diamantes onde a quantidade de azoto incorporada durante o crescimento foi controlada e mantida abaixo dos 10 ppm, surgem dois outros centros magnéticos, relacionados com a presença de níquel, denominados de NIRIM-1 e NIRIM-2.

O sinal NIRIM-2, observado por EPR em diamantes do tipo Ib – caracterizado por ter  $S=1/2$ ,  $g_{//}=2.3285$ ,  $g_{\perp}\approx 0$  e simetria trigonal – foi atribuído a um ião na configuração  $3d^9$ , inserido num campo cristalino de simetria octaédrica, com distorção trigonal. Foi então proposto que era devido a um átomo de  $Ni_I^+$ , eventualmente associado a uma lacuna [156].

O centro 1.40 eV é constituído por um duplete com LZFs às energias de 1.401 eV e 1.404 eV [154, 168], detectadas tanto em Abs como luminescência, cuja intensidade foi correlacionada com a do centro NIRIM-2 [169]. Nestas transições, foram observados os desdobramentos isotópicos correspondentes aos isótopos naturais do níquel, demonstrando-se inequivocamente que o centro era devido a um defeito que envolvia átomos de Ni [152]. Estudos de efeito de Zeeman e compressão uniaxial, permitiram identificar a simetria do defeito como trigonal e mostraram que as transições se dão entre dois estados fundamentais degenerados ( $^2E$ ) e um estado excitado ( $^2A$ ), ambos com spin efectivo  $S=1/2$  [170]. Os mesmos autores propuseram que o centro 1.40 eV fosse devido a um átomo de  $Ni^+$  em



posição intersticial, numa configuração electrónica  $3d^9$ , distorcida segundo a direcção [111]. Posteriormente, estudos de dicroísmo óptico da transição a 1.404 eV vieram confirmar o modelo proposto, mostrando existir acordo entre os valores de  $g$  do estado fundamental das transições do centro 1.40 eV e do centro magnético NIRIM-2 [171]. Perante estes resultados tornou-se credível considerar que ambos os centros (1.40 eV e o NIRIM-2) tivessem origem no mesmo defeito [170, 171]. Este modelo foi também suportado pelos cálculos teóricos de [172] e pela re-análise aos modelos dos centros de Ni, onde foi confirmada a sua plausibilidade [173].

A existência de  $Ni_i$  como uma impureza isolada na rede do diamante, dando origem ao sinal NIRIM-2, não é de todo consensual. Perante a falta de uma evidência experimental inequívoca, como a existente para o centro W8, vários trabalhos teóricos têm surgido recentemente tanto a suportar o modelo como a questioná-lo. Um destes, baseado em cálculos teóricos por *Ab Initio*, sugere que o centro NIRIM-2 não pode ter origem num único átomo de níquel em posição intersticial [166]. Propõem a existência de um complexo Ni-X, de simetria trigonal, onde X é uma espécie atómica que não Ni. Esta ideia já tinha sido proposta como justificação da distorção observada, que se poderia dever à associação do Ni a uma lacuna ou a um defeito extrínseco não paramagnético [156]. O comportamento do centro NIRIM-2 em diamantes recozidos, parece favorecer a hipótese de que o átomo de Ni está associado a outro defeito, criando uma estrutura estável até temperaturas superiores a 2200 °C [174]. Cálculos teóricos anteriores, usando um modelo de aglomerados, estabelecem o complexo  $(Ni_5-B)$  como uma hipótese mais provável que o  $Ni_i$  [175]. Paralelamente, resultados experimentais de foto-EPR sugerem que os centros NIRIM-2/1.40 resultam da associação de um átomo de  $Ni_i^+$  com duas lacunas ( $VNi_i^+V$ ) [176]. Outros trabalhos teóricos – utilizando um modelo de cálculo da energia total por “*ab initio*” – vieram mostrar que o modelo Ni-V é instável [177 e 178] e que o anterior modelo do  $Ni_i^+$  é consistente com as observações experimentais [170]. Não é no entanto excluída a hipótese da existência de outra impureza, ainda que esta não seja necessária para explicar os referidos resultados experimentais [177].

A similaridade entre as características do duplete 1.40 eV e as do centro 1.22 eV – multiplete composto por várias transições dicroicas, centrado em 1.22 eV – sugere que o segundo é devido a um outro estado de carga do defeito responsável pelo primeiro. Foi observada uma correlação linear entre o decaimento parcial do centro 1.40 eV e o crescimento do centro 1.22 eV [168]. Adicionalmente, o centro 1.22 eV desaparece, quando a amostra não

é excitada por luz com energia superior ao início do contínuo de absorção, sendo instantânea e de forma reversível recuperado quer excitando nessa gama de energias, quer excitando com luz laser de 488 ou 514 nm [168]. Cálculos teóricos, pelo modelo de pequenos aglomerados, sugerem a existência de um ião  $\text{Ni}^{++}$ , que poderia ser acomodado na rede no espaço entre duas lacunas [179]. Este defeito seria o responsável pelo centro 1.22 eV.

Quanto ao outro centro magnético, o NIRIM-1, ele é observado em simultâneo com o centro NIRIM-2, mas com maior intensidade. Este sinal é caracterizado por ter  $S=1/2$ ,  $g=2.0112$  e simetria cúbica, para valores de temperatura elevados ( $T>20$  K), mas possui uma anisotropia acentuada a baixa temperatura ( $T\approx 4$  K). Foi então proposto que o centro fosse devido a um ião  $\text{Ni}_I^+$  na configuração electrónica  $3d^9$  [156]. Posteriormente, resultados obtidos por foto-EPR, mostraram uma correlação entre este centro e um nível dador, a cerca de 1.98 eV da banda de condução [180]. Tal como no caso do NIRIM-2 não há consenso quanto à interpretação que envolve a existência de  $\text{Ni}_I$ . Os cálculos teóricos, pelo modelo de aglomerados, prevêem a colocação do nível dador a cerca de 3.3 eV [167] ou 3.8 eV [166] da BC – contrariamente aos resultados experimentais que indicam 1.7 eV – e que os átomos de  $\text{Ni}_I$  possuam uma mobilidade elevada, independentemente do estado de carga [166]. Assim sendo, não seria de esperar encontrar  $\text{Ni}_I^+$  como um defeito isolado em diamante. Esta interpretação é suportada pela análise, efectuada por [173], e pelos cálculos teóricos – utilizando o modelo do cálculo da energia total por “*ab initio*” – que apontam o  $\text{Ni}_S$  como o responsável pelo centro NIRIM-1 [177].

### 3.4. Complexos de níquel

Quando, na síntese do diamante, o crescimento é feito a uma temperatura superior a 1500 °C, ou quando se sujeitam os cristais a um processo de recozimento<sup>7</sup>, são observados diversos sinais devidos a centros ópticos e magnéticos. Estes centros, característicos de diamantes crescidos na presença de níquel sem fixadores de azoto<sup>8</sup>, e por conseguinte com uma elevada concentração de N (superior a 50 ppm), são usualmente associados a complexos de níquel e azoto. Alguns subsistem para temperaturas superiores a 2200 °C mas, como já foi anteriormente referido, a maioria tem um comportamento transiente.

#### 3.4.1. Os centros magnéticos

Quando a temperatura de recozimento atinge valores para os quais o azoto ganha mobilidade na rede ( $T=1500$  °C) surgem diversos sinais observados por EPR. Na Tabela 3.2 resumem-se as principais características destes centros e o resultado da observação da estrutura hiperfina (HF) devida a átomos de azoto vizinhos. São ainda referidos os modelos propostos para os defeitos responsáveis por cada um dos centros.

Observa-se um conjunto de centros, denominados de NE1-NE8 [40, 41, 42] e um outro conjunto, denominados de AB1-AB6 [181, 182 e 183]. Estes centros são detectados a diferentes temperaturas de recozimento e alguns apenas quando as amostras são iluminadas com luz de elevada energia. De uma forma geral, podem-se dividir os centros observados por EPR em dois grandes grupos.

---

<sup>7</sup> Sempre que não der ensejo a confusão, a denominação recozimento será utilizada indistintamente nas duas situações ao longo das próximas Secções.

<sup>8</sup> Nas Secções que se seguem esta característica estará implícita sempre que não for feita referência em contrário.

Id	Sim.	S	HF	Observações	Modelo	Ref.
AB1/ NE4	C <sub>3v</sub>	1/2	Não		VNiV ou Ni-I	181, 182, 41, 42
AB2	C <sub>3v</sub>	1/2	Não		Ni <sub>I</sub> -nV	
AB3	C <sub>2v</sub>	1/2	Não		Ni <sub>S</sub> -I	
AB4	C <sub>2v</sub>	1/2	Não		Ni <sub>I</sub> -nV	
AB5	C <sub>3v</sub>	1	Não	Diminui quando iluminado com $\lambda < 659$ nm	Ni <sub>S</sub> <sup>2+</sup> -N <sup>-</sup>	181, 182, 165, 174, 183
AB6	C <sub>1</sub>	1/2	Não		Ni <sub>I</sub> -nV	
AB7	C <sub>2</sub>	1/2	Não	Apenas observado em diamantes com muito pouco azoto	Ni <sub>I</sub>	
NE1	C <sub>s</sub>	1/2	2 N	Também é observado em alguns diamantes naturais	(4C-VNiV-2N) <sup>-</sup>	
NE2	C <sub>1</sub>	1/2	3 N	Idem	(3C-VNiV-3N) <sup>0</sup>	
NE3	C <sub>s</sub>	1/2	3 N	Idem	(3C-VNiV-3N) <sup>0</sup>	40, 41, 42
NE5	C <sub>s</sub>	1/2	2 N	Fotocrômico	(4C-VNiV-2N) <sup>2-</sup>	
NE6	C <sub>2</sub>	1/2		Fotocrômico		
NE7	C <sub>s</sub>	1/2	1 N			
NE8 /RM1	C <sub>s</sub>	1/2	4 N	Os N estão no mesmo plano	(2C-VNiV-4N) <sup>+</sup>	42

Tabela 3.2: Lista dos centros magnéticos observados após o recozimento de diamantes crescidos na presença de Ni. Legenda: Id-denominação do centro; Sim.-simetria; S-spin; HF-indica se a estrutura HF do sinal de EPR mostra a presença de azoto; Ref.-referências de onde a informação foi compilada.

O primeiro grupo é constituído por centros relacionados com a agregação do azoto existente nas amostras (AB1/NE4 e NE1-NE3). Os sinais observados, surgem a temperaturas intermédias de recozimento e mantêm-se para temperaturas elevadas. Paralelamente, a intensidade dos centros P1 ( $N_s^0$ ) e AB5 diminui gradualmente com o aumento da temperatura, acompanhada de uma forte diminuição da intensidade do W8 ( $Ni_s^-$ ) [174]. Supõe-se que este grupo de centros seja consequência da agregação dos átomos de N a um outro defeito contendo Ni. A estrutura desse outro defeito, possivelmente responsável pelo centro NE4/AB1, que surge para temperaturas inferiores, será constituída por um átomo de níquel, de carga negativa, no centro de uma dupla semilacuna (VNiV) [41].

A cinética de criação destes centros parece ser a seguinte: na fase inicial do recozimento (quando  $T < 1700$  °C), um átomo de  $Ni_s^-$ , desloca-se no sentido do átomo de C vizinho, expulsando-o da sua posição e criando outra lacuna e um interstício. O átomo de Ni estabiliza no centro das duas lacunas, ficando rodeado por seis átomos de C e dando origem ao defeito VNiV (centro NE4/AB1). Este defeito irá servir de base para a captura de átomos de N, em migração pela rede, dando origem aos centros NE1 e NE5, em diferentes estados de carga, quando captura dois átomos de N. Estes novos defeitos capturam por sua vez mais um átomo de N, dando origem respectivamente, aos centros NE2 e NE3. A captura de mais um N por parte do defeito responsável pelo NE2 cria um novo defeito responsável pelo centro NE8 com quatro átomos de N [42].

O segundo grupo é constituído por centros para os quais não foi encontrada evidência experimental (i.e., estrutura HF devida a átomos de N no sinal de EPR) do envolvimento próximo de átomos de azoto. Estes centros (AB2-AB7), tem comportamento transiente surgindo cerca dos 1600 °C e desaparecendo para temperaturas superiores a 1900 °C. Todos estes centros deverão estar relacionados com a presença de átomos de níquel [184]. Assim, os centros AB1 e AB3 terão origem em complexos de níquel-lacunas ou níquel e interstícios de carbono; o AB5 poderá ter a estrutura de um ião  $Ni^{2+}$  ligado a um azoto de carga negativa, na posição de vizinho próximo; os AB2, AB4 e AB6 poderão corresponder a átomos de  $Ni_s$  que capturaram lacunas (ou então, complexos paramagnéticos de Ni deixados por outros processos de dissociação) durante o recozimento; e ainda o AB7 que corresponderá a um defeito, possivelmente  $Ni_i$ , constituído por um ião  $3d^5$  dum metal de transição, situado num ambiente octaédrico forte.

Foi observado, em diamantes crescidos na presença de níquel e boro, logo com muito pouco azoto, um outro centro magnético denominado NOL1, caracterizado por ter  $S=1$ ,

$g_{//}=2.0235(5)$ ,  $g_{\perp}=2.0020(10)$  e simetria trigonal [185]. Resultados experimentais de foto-EPR permitiram relacionar o centro óptico 1.22 eV com o centro magnético NOL1 tendo sido proposto que ambos resultam da associação de um átomo de  $\text{Ni}_\text{I}^{2+}$  com duas lacunas [176]. A identificação do estado de carga foi determinada graças à estrutura HF do sinal de EPR devida aos átomos de C vizinhos. De acordo com o modelo de Ludwig-Woodbury [160], a estrutura HF observada é compatível com um ião que possua configuração electrónica  $3d^8$  e esteja inserido num campo cristalino trigonal [176].

### 3.4.2. Os centros ópticos

Nos mesmos diamantes onde se observam os centros magnéticos anteriormente referidos são igualmente visíveis, dependendo da temperatura de recozimento, alterações significativas no espectro óptico. A “olho nu”, a alteração mais evidente é a mudança de cor. Os diamantes crescidos a temperaturas relativamente baixas (inferiores a 1500 °C), possuem cor amarelo-pálido que vai passando a amarelo-dourado, até atingir um tom castanho para temperaturas de recozimento da ordem dos 2000 °C. O aumento da temperatura, acima dos 2600 °C, remove esse tom castanho, ficando o diamante transparente. Quando excitados com luz de baixo c.d.o. (tipicamente menor que 500 nm) estes cristais apresentam uma forte luminescência verde, que aumenta de intensidade com a temperatura de recozimento. Estas mudanças de cor estão relacionadas com a quantidade e forma de azoto presente nas amostras, bem como com o aparecimento/crescimento ou extinção/diminuição de defeitos estruturais responsáveis por várias bandas de absorção (e/ou luminescência) na zona visível do espectro.

De uma forma geral podem-se divisar quatro tipos de comportamento dos centros ópticos com o aumento da temperatura do tratamento térmico. Aqueles que, sendo criados ainda durante o crescimento a baixa temperatura (<1500 °C), desaparecem a temperaturas intermédias de recozimento (<2000 °C); os que são criados nas mesmas condições mas mantêm (ou aumentam de intensidade) com o tratamento térmico; aqueles que surgem durante o recozimento a temperaturas acima dos 1500°C, cuja intensidade aumenta, continuando a ser observados até temperaturas elevadas (superiores a 2200 °C); e os que surgem a temperaturas acima dos 1500°C mas que apenas são observados numa estreita faixa de temperaturas, evidenciando um comportamento transiente.

### *Centros criados a temperaturas inferiores a 1500 °C*

Nos diamantes crescidos a baixa temperatura (1400 °C) e dependendo da quantidade de azoto presente, o espectro óptico de Abs é dominado por transições em centros característicos da presença de níquel (Sec. 3.3). Observam-se LZFs devidas ao  $Ni_I$  às energias de 1.22 eV e 1.40 eV; a presença de  $Ni_S$  é evidenciada pela LZF a 2.51 eV (que se extingue rapidamente para temperaturas de recozimento acima dos 1500 °C); e ainda LZFs a 1.885 eV, 3.1 eV, os dupletos 2.621/2.626 eV e 2.650/2.656 eV, associadas a complexos de Ni-azoto. A intensidade destes sinais depende da quantidade de azoto presente nas amostras, sendo que os sinais devidos a  $Ni_I$  e ao centro a 3.1 eV apenas são observáveis em amostras onde a concentração de azoto substitucional é baixa ( $[N_S] < 10\text{-}20$  ppm).

O sinal associado ao  $Ni_I$  (1.40 eV), já discutido na Sec. 3.3.2, é particularmente estável, mantendo-se observável para temperaturas de recozimento superiores a 2000 °C.

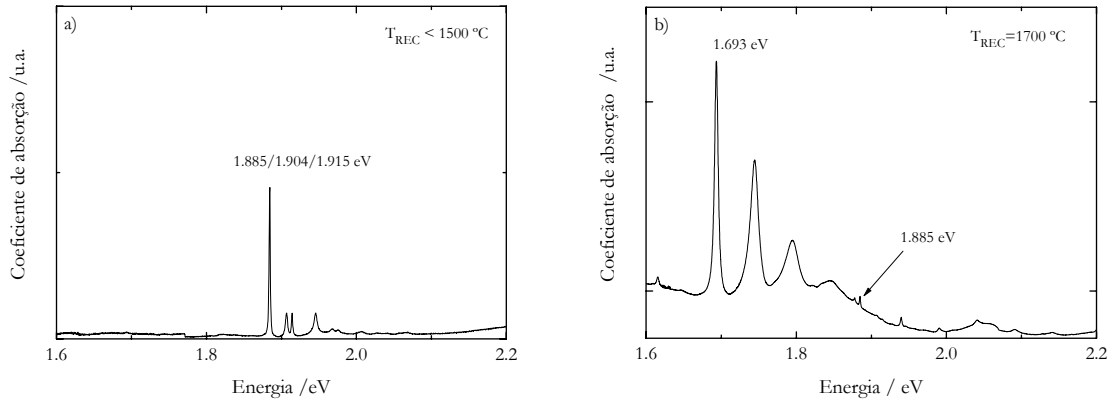


Figura 3.5: Espectros ópticos de Abs, obtidos à temperatura de 10 K, na zona dos centros 1.885 eV e 1.693 eV, em dois diamantes. Um deles (a) foi crescido a uma temperatura inferior a 1500 °C e outro (b) foi crescido a ~1600 °C. As escalas da intensidade não estão normalizadas.

O centro 1.885 eV é um tripleto (1.915/1.907/1.885 eV) e corresponde a transições electrónicas, activadas por dipolo eléctrico, com origem num mesmo estado fundamental ( $A_{1ou2}$ ). A grandeza do acoplamento electrão-rede, quantificada pelo factor de Huang-Rhys, é de  $S_{HR}=0.7$  para a linha de mais baixa energia e de 0.85 para as outras duas, em ambas

dominado por um modo de 61 meV. Estas transições dão-se para três estados excitados ( $B_{10u2}$ ) num defeito de simetria rômica I ( $C_{2v}$ ) [164]. O centro é observado em PL, ainda que com intensidade fraca, quando excitado por radiação de 620 nm [186]. As experiências de compressão uniaxial permitiram ainda identificar um estado situado 5 meV abaixo do estado fundamental que se transforma como  $A_2$  (ou  $B_2$ ). Admitindo o modelo teórico da configuração electrónica do átomo de  $Ni_S^-$ , obtido pelo método de aglomerados [179], é sugerido que o defeito seja constituído por um átomo de  $Ni_S^-$ , ao qual a presença do átomo de azoto, reduz a simetria para  $C_{2v}$  [164]. Este centro extingue-se rapidamente com o aumento da temperatura de recozimento e foi sugerido que a sua diminuição de intensidade se relacionava com o surgimento de um outro centro a 1.693 eV [43]. Esta relação nunca foi categoricamente provada. Na Figura 3.5 comparam-se os espectros de Abs, obtidos a baixa temperatura, de dois diamantes crescidos a temperaturas diferentes, onde se observa a quase extinção do centro 1.885 eV e o surgimento da nova estrutura dominante com LZF a 1.693 eV.

Os dupletos 2.621/2.626 e 2.650/2.656 eV surgem em amostras ricas em níquel, mas com baixo teor de azoto, ainda na fase do crescimento a baixa temperatura mas com intensidades fracas. Nesta fase é possível observar um alinhamento preferencial com a direcção [111] do crescimento [187]. No entanto este alinhamento é destruído durante o recozimento, ao mesmo tempo que a sua intensidade aumenta com a temperatura do mesmo até  $T \sim 2000$  °C. Um modelo possível para este comportamento é o centro ser devido a um complexo azoto-níquel em que o Ni captura átomos de  $N_S$  que entretanto ganharam mobilidade na rede [187]. Este modelo, é ainda suportado, por se detectar o centro NE1 em pouca quantidade, nos mesmos cristais, onde estes dupletos são observados durante a fase de crescimento a temperaturas menores que 1500 °C [41]. Na Figura 3.6 (b) mostram-se os espectros de Abs, obtidos a baixa temperatura, em diferentes estágios do recozimento, evidenciando o comportamento crescente da intensidade do centro até temperaturas de recozimento de 2000 °C.



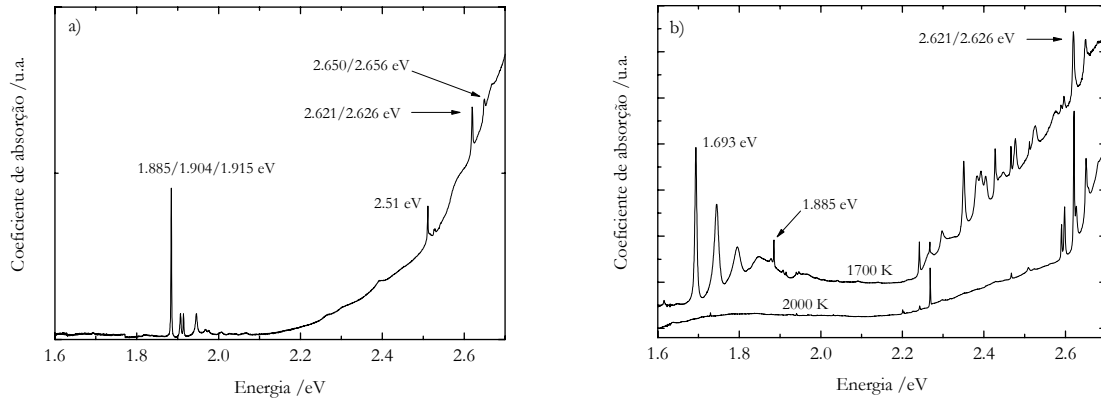


Figura 3.6: Espectros de Abs, dos centros 1.693 eV, 1.885 eV, 2.51 eV, 2.621/2.626 e 2.650/2.656 eV, obtidos à temperatura de 10 K em dois diamantes. Um deles (a) foi crescido a uma temperatura inferior a 1500 °C com 1%Ti e outro (b) crescido sem fixadores de azoto, foi recozido às temperaturas de 1700 °C e 2000 °C. A escala das intensidades entre os dois gráficos não está normalizada.

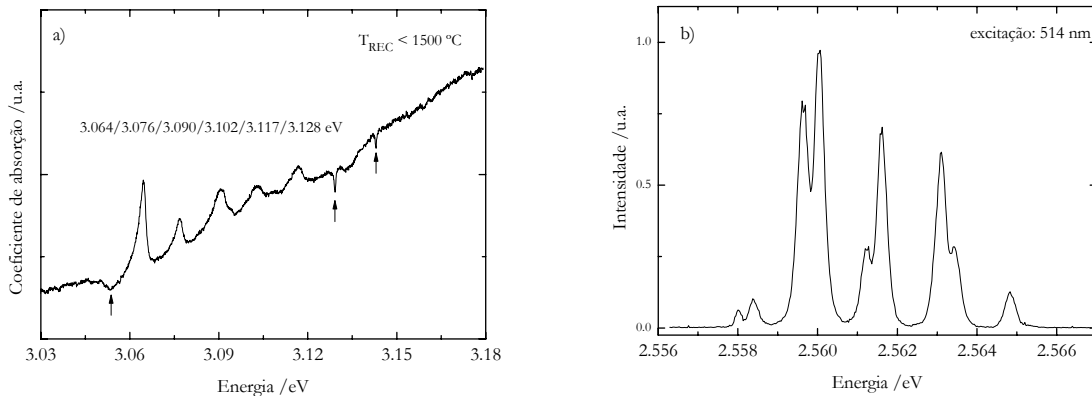


Figura 3.7: Espectros ópticos de a) Abs do centro 3.1 eV e b) de PL do centro 2.56 eV [163]. Os espectros foram obtidos à temperatura de 16 K, num diamante crescido a temperatura inferior a 1500 °C na presença de fixadores de azoto (1% Ti). Os picos invertidos, assinalados por setas em (a), não fazem parte do centro.

Acerca do centro a 3.1 eV, pouco se sabe sobre a sua estrutura. É observado unicamente em Abs e constituído por seis linhas, apenas visíveis nos sectores de crescimento octaédrico e em diamantes cujo teor de N é baixo [154]. Em amostras onde o N existe em quantidades apreciáveis a sua detecção é dificultada pela existência da banda de absorção contínua a ele associada. No entanto, quando é possível observá-lo, mantém-se estável até à temperatura de recozimento de 1800 °C [43]. Na Figura 3.7 (a) mostra-se o espectro de Abs, obtido a baixa temperatura.

Um outro centro, não detectado em Abs mas visível em PL e CL, referido como o centro 2.56 eV, é constituído por cinco dupletos que têm uma maior intensidade em amostras onde coexistem azoto dador e níquel substitucional. Na Figura 3.7 (b) apresenta-se o espectro óptico de PL com excitação a 514 nm, obtido a baixa temperatura. Os dupletos observados correspondem às transições, de dois níveis diferentes, para um estado comum desdobrado, sendo um desses níveis igualmente desdobrado, por interacções spin-órbita (ou Jahn-Teller) [188]. Os dois níveis têm comportamento diferente com a temperatura da amostra e evidenciam a baixa temperatura um acoplamento electrão-rede da ordem de  $S_{HR}=2.2$ , dominado por um modo local de 21 meV. Experiências de ODMR relacionaram os sinais magnéticos do  $Ni_s$  (W8) e do  $N_s^0$  (P1) com a intensidade deste centro, permitindo concluir que ambas as espécies estão envolvidas no defeito responsável pelo centro 2.56 eV [189, 190]. Experiências posteriores de compressão uniaxial e efeito Zeeman, com vista a determinação da simetria do centro, revelaram-se inconclusivas pois os espectros não eram reproduzíveis no tempo [163].

### *Centros que surgem a temperaturas acima dos 1500°C e aumentam de intensidade*

Quando a temperatura de recozimento é superior à que permite ao azoto migrar pela rede (1500 °C), surgem vários sinais no espectro óptico, cuja intensidade aumenta à medida que se aumenta a temperatura de recozimento. Em Abs, destacam-se aqueles cujas linhas mais intensas são observadas às energias de 1.563 eV, 2.268 eV, 2.590/2.596 eV e cujo comportamento com o recozimento é resumido na Figura 3.8. Destes apenas o primeiro e o último são observadas em PL, mas todos se mantêm para temperaturas de recozimento até 2500 °C [191]. Os dois últimos sinais são conhecidos em diamantes de origem natural (observados por PL) e correspondem aos centros denominados de S3 (2.590 eV) e S2 (2.596 eV) [192].

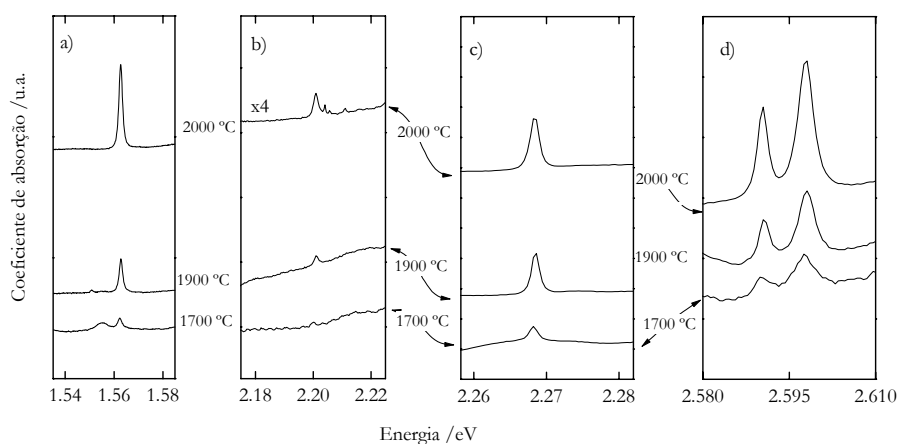


Figura 3.8: Evolução dos espectros ópticos de Abs, obtidos à temperatura de 16 K, dos centros a) 1.563 eV, b) 2.201 eV, c) 2.268 eV e d) 2.590/2.596 eV; após recozimentos a 1700 °C, 1900 °C e 2000 °C.

A Abs detectada à energia de 2.268 eV apenas é visível após a iluminação prévia da amostra. O espectro de geração da mesma, indica que é necessário iluminar com luz de c.d.o. ( $\lambda$ ) menor que 550 nm, obtendo-se máximos de intensidade quando  $\lambda=430$  nm,  $\lambda=360$  nm e um aumento contínuo quando  $\lambda<300$  nm [193]. Baseados nestes resultados e no comportamento da linha com o recozimento, os mesmos autores propõem que o defeito responsável pelo centro NE1 (ou NE2) seja também o responsável por esta linha.

Dependendo da energia de excitação, são observados em PL um conjunto de centros com linhas de zero fonões às energias de 1.563 eV, 1.648 eV, 2.369 eV (S2A)<sup>9</sup>, 2.496 eV (S3), 2.535 eV (S2B) e 2.596 eV (S2C), bem como uma banda vibracional entre 1.8-2.5 eV. Todas estas emissões aumentam de intensidade com a temperatura de recozimento até 2000 °C. Para temperaturas superiores a 2200 °C o centro S3 diminui relativamente aos S2 [191]. Baseados na semelhança de comportamentos, quando submetidos a recozimentos e iluminação por luz visível e de Raio-X, foi proposto que os centros S3 e S2B/C e S2A fossem respectivamente, os equivalentes ópticos dos centros magnéticos NE1, NE2 e NE3 [41 e 42]. Estudos de PLE refinaram e parecem confirmar esta interpretação [194].

<sup>9</sup> Foi recentemente demonstrado que, que ao contrário da ideia inicial, a LZF com energia a 2.369 eV não pertence ao centro S2 [40]. No entanto, a denominação S2A tem prevalecido na literatura pelo que será aqui adoptada, para evitar confusão.

O centro 1.563 eV, também observado em Abs, domina juntamente com os centros S2, S3 e 1.648 eV o espectro óptico de PL para temperaturas de recozimento acima dos 2000 °C [195, 42]. Inicialmente indicado como sendo o equivalente óptico do centro magnético NE8 de simetria  $C_s$  [42], foi posteriormente demonstrado que a transição responsável pela LZF é induzida por dipolo eléctrico, entre estados que se transformam como A e B, num centro de simetria  $C_2$  [196]. Segundo os mesmos autores, um defeito consistente com esta simetria será o de um átomo de  $Ni_i$ , rodeado por três átomos de azoto como segundos vizinhos, no plano (010) do cubo.

### *Centros com comportamento transiente*

Foi observada a existência de um conjunto de transições, até então não detectadas, visíveis nos espectros de Abs entre 1.6-2.7 eV, que surgem quando o recozimento atinge temperaturas superiores a 1500 °C, e que se extinguem acima dos 1800 °C [195, 43]. Foram identificadas as progressões vibracionais com LZFs às energias de 1.693 e 2.429 eV, bem como uma série de linhas às energias de 2.383 eV, 2.393 eV, 2.405 eV, 2.242 eV, 2.351 eV, e 2.467 eV. Estes sinais só aparecem em amostras com elevado teor de azoto e que simultaneamente contenham níquel. Este facto, juntamente com as temperaturas de recozimento a que surgem corresponderem às de agregação do azoto, levaram os autores a propor que estes se devessem a complexos de azoto e níquel.

A primeira das estruturas referidas (ver Figura 3.6 (b)) diminui rapidamente de intensidade a partir dos 1700 °C e foi demonstrado que, no caso da LZF a 1.693 eV, se trata de uma transição dipolar eléctrica que ocorre num defeito de simetria rômica I [197]. O aumento de intensidade deste centro acompanha a diminuição de intensidade dos centros com LZF a 1.885 eV e 2.51 eV, não existindo no entanto uma correlação óbvia [195]. Estes dois centros têm origem, respectivamente em defeitos de simetria rômica I [164] e tetragonal [163].

Todos os outros sinais têm um comportamento semelhante com o recozimento: aumentam de intensidade (ou mantêm) até cerca dos 1900 °C e extinguem-se (ou reduzem consideravelmente de intensidade) acima dos 2000 °C. Todos eles foram estudados neste trabalho pelo que se deixa a sua descrição para os capítulos seguintes.

Nenhum dos sinais referidos é observado em PL quando excitados no UV, no entanto surgem na mesma gama de temperaturas duas novas LZFs às energias de 1.704 eV e 1.660 eV, sendo igualmente visíveis as respectivas réplicas vibrónicas [22]. Estas linhas têm um comportamento diferente com o aumento da temperatura de recozimento, sendo que a primeira aumenta de intensidade até 2000 °C, desaparecendo aos 2200 °C. A intensidade da segunda diminui com a evolução do tratamento, sendo indetectável para temperaturas superiores a 2000 °C [198, 191, 194]. A LZF com energia a 1.704 eV é removida se a amostra for irradiada com um feixe de electrões (ou neutrões) com elevada energia (1-3MeV). A sua estrutura mostra um duplete, apenas visível quando um nível electrónico situado 4.7 meV acima do primeiro é termicamente povoado [198]. Quanto à outra linha, a 1.660 eV, que foi igualmente objecto de estudo neste trabalho (ver Capítulo 6), é devida a uma transição, induzida por dipolo eléctrico, entre dois estados, cujas representações irreduzíveis se transformam como A e B, pertencentes a um defeito com simetria monoclinica I [199]. Tendo por base os resultados obtidos por PLE foi proposto que o defeito onde ocorre esta transição seja o mesmo onde se dá a transição com LZF a 2.429 eV, observada em Abs [191]. O trabalho de investigação levado a cabo nesta tese (ver Capítulos 6 e 7) vêm levantar dúvidas sobre tal correspondência, uma vez que os centros ópticos têm origem em defeitos com diferente simetria [200].



## *Capítulo 4*

# **Centros ópticos transientes resultantes do recozimento**

A ciência que estuda os diamantes muito deve ao facto de eles serem a mais desejada das pedras preciosas. O seu valor levou a que desde cedo se realizassem tentativas, envoltas em maior ou menor secretismo – quais alquimistas em busca da transformação do chumbo em ouro – com o objectivo de transformar diamantes castanhos (e por conseguinte com menor valor) em pedras transparentes de valor muito superior.

No início do século XX verificou-se que a cor apresentada pelas pedras preciosas se devia à existência de impurezas, na forma de átomos isolados – normalmente metais de transição – dispersos pela estrutura cristalina. A cor resultava das transições electrónicas, entre os níveis de energia dos electrões desemparelhados, nos defeitos pontuais. Estes centros, ditos de coloridos (da denominação germânica “F-centre”), podem ser produzidos por irradiação, como acontecia por exemplo nos haletos alcalinos [201].

Datam de 1930 os primeiros tratamentos comerciais para alterar a cor de pedras de menor qualidade enquanto jóias. Envolviam a exposição das pedras a radiação de elevada energia seguida de aquecimento a várias centenas de graus centígrados [202].

Trabalhos mais recentes [43, 195] revelaram claramente que, quando se ultrapassava a temperatura de 1500 °C, durante o recozimento de diamantes sintéticos, várias alterações ocorriam nas formas de azoto presentes, assim como no espectro óptico desses diamantes. Os estudos que se seguiram, permitiram clarificar vários dos processos envolvidos nas transformações aquando do recozimento, e em particular o processo de agregação do azoto descrito na Sec. 3.2.

Se actualmente existe alguma compreensão dos fenómenos envolvidos na agregação do azoto – que explicam as diferenças entre os espectros de diamantes crescidos a baixa temperatura e após o recozimento a alta temperatura – o mesmo não acontece relativamente ao conjunto de centros que se formam e/ou desaparecem nos recozimentos a temperaturas intermédias. Várias são as questões que permanecem sem resposta. Que defeitos dão origem aos vários centros ópticos e magnéticos com comportamento transiente? Qual é a sua

composição química? Qual é a relação entre estes defeitos? Estão ou não, e de que forma, directamente relacionados com a existência de níquel?

Este trabalho centrou-se no estudo de vários centros ópticos, que apresentam comportamento transiente com o aumento da temperatura de recozimento. Em particular, naqueles que surgem na zona espectral entre os 2.2 eV e os 2.7 eV, imediatamente após o recozimento acima de 1500 °C e que desaparecem para temperaturas de recozimento acima de 1900 °C.

Tais centros foram atribuídos à existência de Ni e N nas amostras, uma vez que eram unicamente observados em diamantes crescidos na presença de uma liga de Ni puro – utilizada como solvente/catalizador – e com uma concentração inicial de azoto elevada. Em amostras com idêntico conteúdo de azoto mas crescidas utilizando uma liga sem Ni (cobalto, mais concretamente) ou em amostras com baixo teor inicial de azoto, não se observavam estas linhas [43].

Para se tentar dar resposta a algumas das questões levantadas estudou-se a evolução e/ou surgimento de sinais ópticos relacionados com a presença de níquel e azoto. Diamantes crescidos a diferentes temperaturas e com diferentes concentrações de azoto foram submetidos a tratamentos térmicos de alta temperatura. Os seus espectros ópticos na zona do IR e do UV-VIS foram analisados após cada temperatura de recozimento, estudaram-se as propriedades vibrónicas e determinou-se a simetria de alguns dos centros observados em Abs e PL. Por fim relacionou-se toda a informação obtida, com a informação conhecida sobre os centros magnéticos observados, em iguais condições, nas mesmas amostras.

## 4.1. Caracterização das amostras

Todos os diamantes utilizados neste estudo foram crescidos pelo método de altas pressão e temperatura (HPHT) descrito na Sec. 1.3.1, utilizando moínha de diamante como material de partida e ligas de Ni de composição variada como catalizador/solvente. O crescimento, bem como os tratamentos térmicos posteriores a alta temperatura, foram efectuados no *National Institute for Material Science* no Japão, pelo Dr. Hisao Kanda.



Diamante	Liga	T <sub>crs</sub> /°C	Tratamento térmico
H1904 A	Ni <sub>0,8</sub> -Fe <sub>0,2</sub>	<1500	4 h/6 GPa a 1550, 1700, 1900, e 2000 °C
H1904 B	Ni <sub>0,8</sub> -Fe <sub>0,2</sub>	<1500	
H1892 A	Ni <sub>0,98</sub> -Ti <sub>0,02</sub>	<1500	4 h/6 GPa a 1550, 1700 1900, e 2000 °C
H1892 B	Ni <sub>0,98</sub> -Ti <sub>0,02</sub>	<1500	
H680	Ni	~1500	
H682	Ni	~1500	
KA/KB	Ni	~1500	
H929	Ni	~1500	4 h/6 GPa a 1600 °C
H931	Ni	~1500	4 h/6 GPa a 1600 °C
H976	Ni	~1500	

Tabela 4.1: Características do crescimento e posteriores tratamentos térmicos aplicados aos diamantes utilizados neste trabalho.

A Tabela 4.1 resume as condições de crescimento dos vários diamantes usados neste estudo. Os cristais H1904A e H1904B foram crescidos simultaneamente para que as suas características fossem as mais semelhantes possíveis. A amostra A foi sujeita a tratamentos térmicos posteriores, enquanto que a designada por B foi mantida como referência. O mesmo procedimento foi utilizado para o par H1892 A/B.

O recozimento isócrono a temperatura elevada foi efectuado no mesmo equipamento em que as amostras foram crescidas. Foram aquecidas na câmara de crescimento, sob uma pressão estabilizadora de 6 GPa durante 4 horas. Consoante a fase do estudo, e dependendo da amostra, a temperatura a que foram sujeitas foi de 1550, 1600, 1700, 1900 ou 2000 °C.

Dois outros diamantes, crescidos nas mesmas condições, foram produzidos e posteriormente cortados em dois paralelepípedos (denominados de KA e KB, no primeiro caso, e de H929 e H931 no outro) com as faces alinhadas segundo os eixos cristalográficos principais. Em cada par, os primeiros possuíam faces segundo  $[111]$ ,  $[1\bar{1}0]$  e  $[112]$ , enquanto que nos segundos as faces eram segundo  $[001]$ ,  $[110]$  e  $[1\bar{1}0]$ . O par H292/H931 foi depois recozido a 1600 °C.

## 4.2. Conteúdo de azoto

A quantidade e forma de azoto presente nas amostras, foi determinada pela análise dos espectros de transmissão no IR, na gama espectral compreendida entre os  $800\text{ cm}^{-1}$  e os  $1400\text{ cm}^{-1}$ .

### 4.2.1. Espectroscopia de transmissão no IR

Para se obterem os espectros de IR das amostras, foi utilizado um sistema comercial da marca *Bruker*, modelo *IFS 66V*. Este modelo funciona baseado num duplo interferómetro de Michelson permitindo obter o interferograma associado à variação da diferença de caminhos percorridos pela luz (feixe de referência e feixe transmitido), como se mostra na Figura 4.1. As zonas da amostra e da óptica do sistema encontram-se em vácuo, seladas por janelas ópticas (8), garantindo que o espectro resultante não é influenciado pelas vibrações moleculares do vapor de água e de dióxido de carbono, presentes na atmosfera.

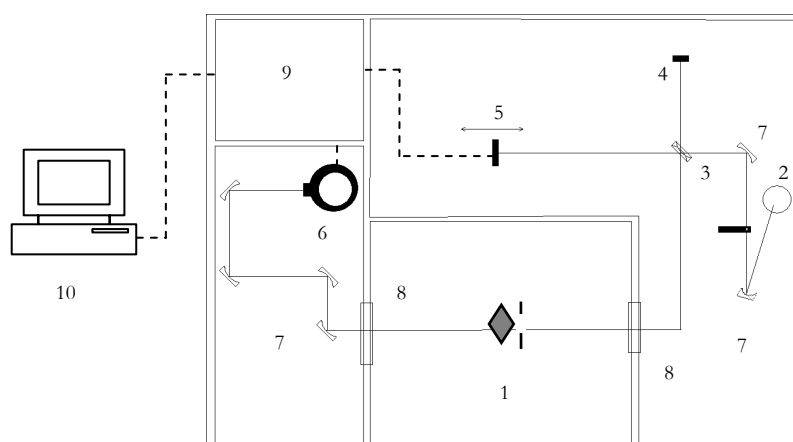


Figura 4.1: Montagem experimental utilizada nas experiências de transmissão na zona do IR, à temperatura ambiente. Legenda: 1-Porta amostra; 2-lâmpada; 3-divisor de feixe (beamsplitter); 4,5-interferómetro de Michelson; 6-detector; 7-espelhos; 8-janelas ópticas de selagem; 9- conversor analógico/digital e controlador electrónico; 10-computador para processamento e controlo.

Como fonte de excitação (2) foi utilizada uma lâmpada Globar, com emissão entre  $50\text{--}8000\text{ cm}^{-1}$ . O feixe de luz era dividido por um “beamsplitter” (3) de Ge/KBr (eficiência máxima entre  $350\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ ) e a componente transmitida pela amostra (1) colectada num

detector (6) de HgCdTe (eficiência máxima entre 400-8000  $\text{cm}^{-1}$ ), arrefecido por contacto térmico com azoto líquido. O interferograma resultante era depois analisado e processado por transformada de Fourier, num sistema computadorizado (10) também utilizado para controlo do equipamento, dando origem ao espectro. Com este equipamento, foi possível obter os espectros de IR, à temperatura ambiente, na zona espectral de interesse entre os 500  $\text{cm}^{-1}$  e os 4000  $\text{cm}^{-1}$  com uma resolução espectral de 1  $\text{cm}^{-1}$ .

Dada a visível falta de homogeneidade de algumas amostras, estas foram cobertas com máscaras para que apenas fosse iluminada, durante a experiência, uma zona que aparentava a olho nu ser mais homogénea e estar livre de inclusões. A mesma máscara foi utilizada em todas as experiências de espectroscopia óptica, tanto no IR como em Abs e PL no UV-VIS.

Em todas as sessões experimentais foi primeiro efectuado um espectro de referência, nas mesmas condições, mas sem a amostra, permitindo depois calcular o coeficiente de absorção. Os espectros foram obtidos à temperatura ambiente e o coeficiente de absorção foi calibrado em todas as amostra, usando o valor intrínseco de 12.3  $\text{cm}^{-1}$  a 2000  $\text{cm}^{-1}$  [203].

Na Figura 4.2 (a) mostra-se um exemplo de um espectro assim obtido entre os 400  $\text{cm}^{-1}$  e os 4000  $\text{cm}^{-1}$ , neste caso para a amostra KA. Note-se que no extremo de menor energia do espectro já é visível a deterioração do sinal devida aos limites de operacionalidade do detector utilizado.

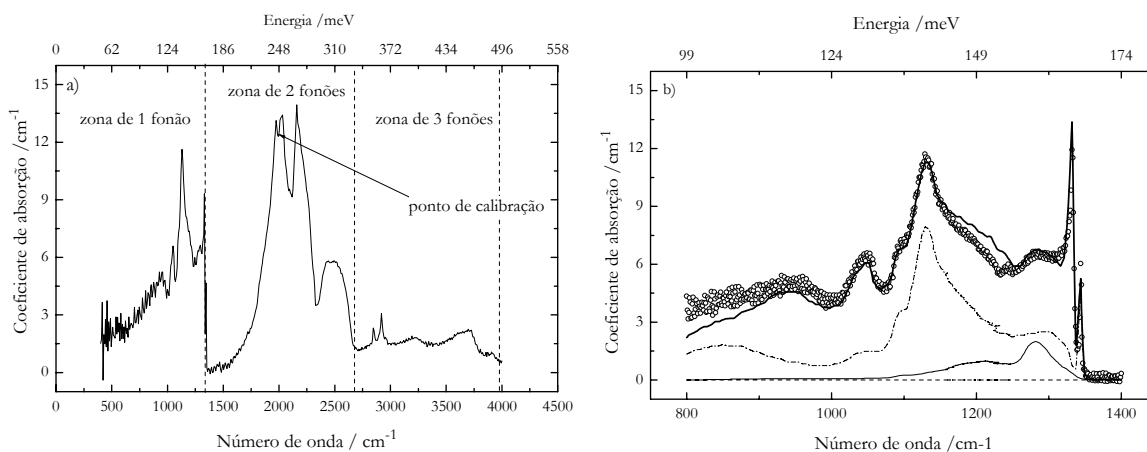


Figura 4.2: Espectro de IR, medido à temperatura ambiente para a amostra KA, típico de um diamante sintético crescido pelo método de HPHT ( $T \sim 1500^\circ\text{C}$ ) utilizando uma liga de Ni como solvente/catalizador: a) espectro alargado e b) espectro e reconstrução da zona do 1º fonão. Os círculos referem-se aos dados experimentais; as linhas a traço fino às componentes utilizadas na reconstrução; e a linha a traço grosso ao resultado da reconstrução de acordo com modelo descrito no texto.

### 4.2.2. Determinação do conteúdo de azoto

A incorporação de azoto nas suas diferentes formas varia substancialmente com o sector de crescimento [204]. As medidas efectuadas, sempre na mesma zona da amostra, mas segundo uma direcção arbitrária, podem ser entendidos como espectros médios, característicos de toda a amostra, e não de uma zona particular do diamante.

A absorção medida na região de um fonão é devida à presença de azoto em diferentes formas, devendo a contribuição de cada uma destas formas ser proporcional à sua concentração. O espectro total é assim dado por

$$I(\nu) = \sum_i c_i I_i(\nu) \quad (4.1)$$

onde  $c_i$  representa a concentração da forma  $i$  e  $I_i(\nu)$  corresponde ao coeficiente de absorção à frequência  $\nu$  para uma concentração unitária da forma  $i$ . Estas formas unitárias foram obtidas a partir dos espectros característicos de cada tipo de defeito [72]. Estes espectros foram digitalizados e interpolados de forma a obter  $I_i(\nu)$ , a frequências espaçadas de  $1 \text{ cm}^{-1}$  entre os  $800 \text{ cm}^{-1}$  e os  $1400 \text{ cm}^{-1}$ . A normalização de  $I_i(\nu)$  para concentração unitária foi efectuada utilizando as relações:

$$\begin{aligned} [N_A] &= (16.5 \pm 1) \cdot \mu_A(1282) \\ [N_B] &= (79.2 \pm 8) \cdot \mu_B(1282) \\ [N^0] &= (37.5 \pm 3) \cdot \mu_C(1344) \\ [N^+] &= (5.5 \pm 1) \cdot \mu_X(1332) \end{aligned} \quad (4.2)$$

em que  $[N_i]$  é a concentração atómica, em ppm, da forma  $i$  de azoto e  $\mu(\nu)$  é o coeficiente de absorção em  $\text{cm}^{-1}$  [70, 71 e 72].

Para determinar as concentrações de cada forma procedeu-se ao ajuste, pelo método dos mínimos quadrados, do espectro medido  $I_{exp}(\nu)$  ao espectro  $I(\nu)$ , minimizando a função

$$\chi(\nu) = \sum_{\nu} \left( \sum_i I_i(\nu) - I_{exp}(\nu) \right)^2 \quad (4.3)$$

Antes de proceder à minimização de  $\chi(\nu)$ , e por simples observação do espectro  $I_{exp}(\nu)$ , estimaram-se as formas de azoto predominantes na amostra. O ajuste<sup>10</sup> subsequente foi efectuado considerando somente estas formas. O espectro resultante da minimização de  $\chi(\nu)$  depois foi comparado visualmente com o espectro medido e, se necessário, o processo foi repetido acrescentando mais componentes  $I_i$ . A concentração de cada forma de azoto é dada pelos coeficientes  $\epsilon_i$  resultantes do ajuste.

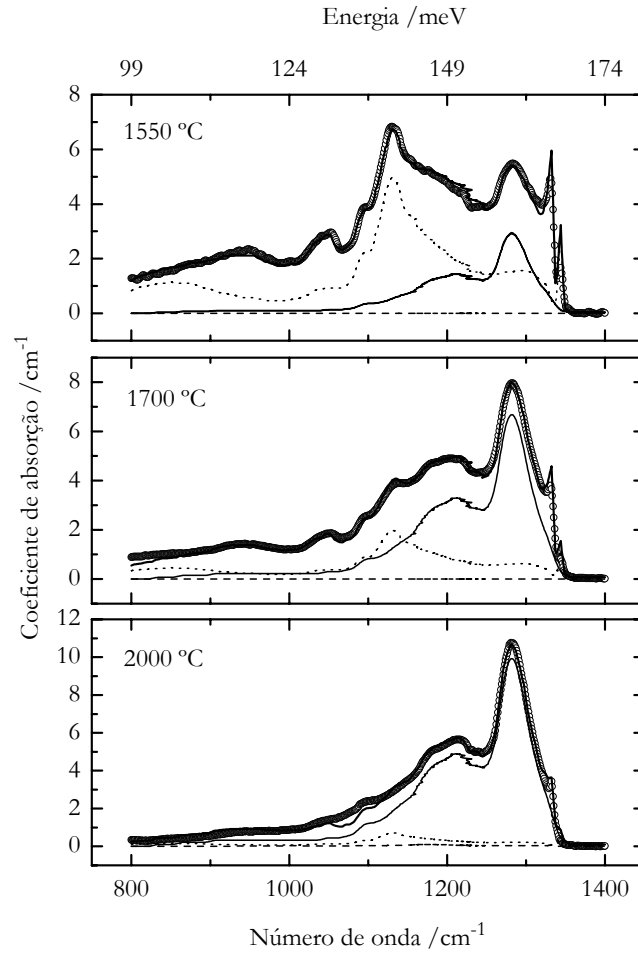


Figura 4.3: Evolução do sinal observado no IR após o crescimento (H1904B) e subsequentes recozimentos da amostra (H1904A). Apresentam-se igualmente as componentes utilizadas para simular o espectro experimental. A identificação das linhas é a mesma que na Figura 4.2 (b).

<sup>10</sup> Foram utilizadas as rotinas de ajuste pelo método dos mínimos desvios quadrados do programa *OriginPro* versão 6.5 para Windows, da Microcalc.

Na Figura 4.2 (b) mostra-se o espectro calculado (a traço contínuo mais grosso) comparado com o espectro experimental medido para a amostra KA. As linhas a traço fino representam as várias componentes  $c_i I_i$  utilizadas na reconstrução.

Este método foi utilizado para caracterizar o conteúdo de azoto em todas as amostras estudadas. Na Tabela 4.2 apresentam-se, para algumas amostras, os valores das concentrações de azoto associado a cada uma das formas. A Figura 4.3 mostra a evolução do espectro de IR, e concomitantemente das alterações nas várias formas de azoto, depois do crescimento (H1904B) e após o recozimento da amostra (H1904A), a duas temperaturas diferentes.

Amostra	T /°C	Concentração atómica /ppm			
		N <sup>+</sup>	N <sup>0</sup>	N <sub>A</sub>	N <sub>B</sub>
H1904B	1550	27±5	110±9	49±3	
	1700	18±3	44±4	112±7	
H1904A	1900	14±3	24±2	160±10	
	2000	9±2	16±1	170±10	3±2
H1892B	<1500	7±2	9±1		
H1892A	1550	8±2	7±2		
	1700	5±2	7±2		
	1900	5±2	5±1		
	2000	3±2	2±1		
H931	1600	26±5	72±6	250±20	
H680	1550	50±9	190±20	126±8	
KA	1500	70±10	180±10	33±2	

Tabela 4.2: Concentração das diferentes formas de azoto, presentes numa selecção das amostras utilizadas neste estudo. A temperatura  $T$  indica a temperatura de crescimento/recozimento. A falta de valores indica que a respectiva componente não foi necessária para reconstruir o espectro experimental.

### 4.2.3. Evolução da forma e quantidade de azoto activo no IR durante os tratamentos térmicos

Em todas as amostras em que não foram utilizados fixadores de azoto no processo de crescimento verificou-se que continham N em quantidades apreciáveis – superiores a 190 ppm – e que este se encontrava maioritariamente na forma isolada em posição substitucional – estados de carga  $N^0$  e  $N^+$ . Os agregados da forma *B* não foram detectados. A presença de azoto na forma *A* dependia da amostra considerada, mais especificamente da temperatura de crescimento desta.

Nas amostras crescidas com uma liga de  $Ni_{0.98}-Ti_{0.02}$  a quantidade de N presente era muito menor, não ultrapassando os 16 ppm. As formas características dos agregados *A* ou *B* não foram observadas.

Após os recozimentos isócronos, a temperaturas ( $T_{REC}$ ) crescentes, observou-se em todas as amostras um decréscimo da quantidade de  $N_s$ . Naquelas que, após o crescimento, continham pouco azoto ( $[N_s] < 16$  ppm) essa diminuição não foi acompanhada pela observação dos centros *A* ou *B*.

Nas amostras que continham uma quantidade de azoto elevada observou-se que o decréscimo da quantidade  $N_s$ , foi acompanhado pela formação de agregados  $N_A$ . Na Figura 4.4 (a) mostra-se esta variação ao longo do recozimento. A formação de agregados de mais de dois átomos de azoto apenas foi observada após o recozimento a 2000 °C, e ainda assim residual, com  $[N_B] = (3 \pm 2)$  ppm.

Na hipótese de que todo o azoto presente seja activo no IR e se encontra numa das formas  $N_A$ ,  $N_B$ ,  $N^0$  ou  $N^+$ , a soma destas quatro componentes deverá permanecer constante. Da Figura 4.4 observam-se, durante o recozimento, ligeiras variações da quantidade total de azoto em relação ao valor inicial da amostra B. Quer esta quer a amostra A foram crescidas simultaneamente, pelo que embora as possamos considerar semelhantes, isso não invalida pequenas variações entre ambas.

Na amostra A nota-se um ligeiro aumento da quantidade total de azoto quando se avança dos 1700 °C para os 1900 °C. Este aumento – menor que 10% ou seja, menos de 19 ppm – encontra-se muito próximo dos limites do erro da estimativa da  $[N]_{total}$ . Ainda assim poderá eventualmente indicar a desagregação de complexos contendo azoto, com a libertação deste nas formas activas no IR.

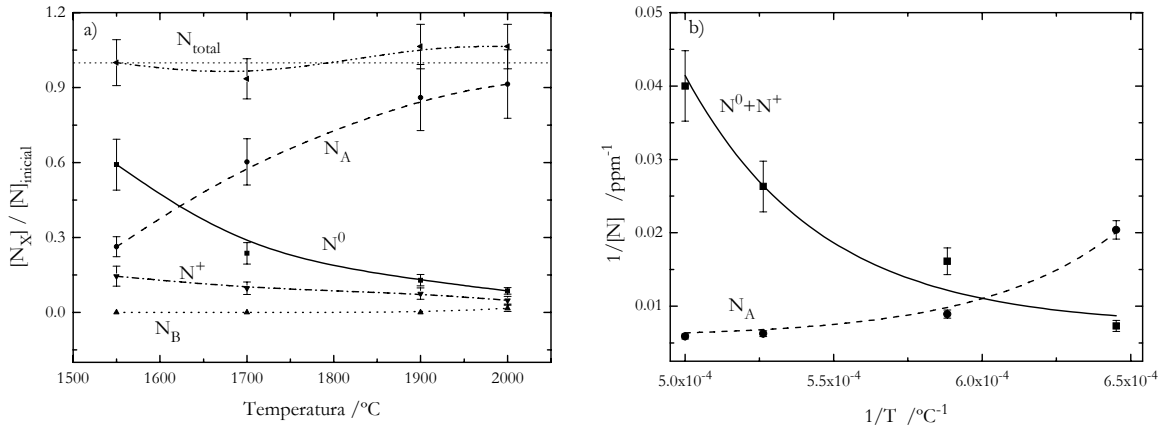


Figura 4.4: a) Variação da concentração das formas de azoto presente nas amostras H1904A/B em função da temperatura de crescimento e de recozimento. As linhas servem apenas de referência visual. b) Agregação de átomos isolados de azoto dando origem a pares de azoto  $N_A$ . A linha contínua é um ajuste de acordo com modelo da Eq. (4.4) e a linha a tracejado é uma previsão em função desse modelo a partir dos parâmetros calculados no ajuste (Eq. 4.6).

A agregação do azoto corresponde à combinação de dois átomos isolados de N formando um outro defeito mais favorável energeticamente, os pares  $N_A$ . Durante o recozimento, dois defeitos aleatoriamente distribuídos no cristal migram e podem aproximar-se um do outro até ocuparem posições substitucionais de vizinhos imediatos. A cinética deste processo é descrita por uma reacção de segunda ordem

$$\frac{dN}{dt} = -KN^2 \quad \text{com} \quad K = K_0 \exp\left(\frac{E}{k_B T}\right) \quad (4.4)$$

Para testar este comportamento modelou-se a concentração de azoto substitucional simples  $[N_S]$  por

$$\frac{1}{N_S} = K_0 t \cdot \exp\left(\frac{-E}{k_B T}\right) + \frac{1}{N_S^{inicial}} \quad (4.5)$$

onde  $K$  representa a constante de agregação, ou seja a fracção de centros que por unidade de tempo  $t$  se agregam, à temperatura  $T$ ;  $E$  é a energia de activação necessária para o processo ter lugar e  $N_S^{inicial}$  é a quantidade de  $N_S$  antes do recozimento (amostra H1904B). A Figura 4.4 (b) mostra a comparação entre este modelo e os resultados experimentais quando se considera que  $N_S = N^0 + N^+$ . A curva a cheio é o resultado do procedimento de minimização dos desvios quadrados, onde foi permitido variar  $K_0$  e  $E$ . Para o melhor ajuste, estes parâmetros são dados



por  $E=1.9\pm0.7$  eV e  $K_0=500\pm800$  ppm<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>. Como reflexo do pequeno número de pontos utilizados (apenas quatro temperaturas) a incerteza nos valores obtidos é elevada.

O valor de  $K_0$  apenas tem significado no âmbito do tratamento específico efectuado nas amostras pelo que não pode ser comparado com outros valores determinados para outros processos de recozimento, ainda que semelhantes. Já o valor da energia de activação pode ser comparado e verifica-se que se encontra dentro do esperado para diamantes com uma concentração de níquel elevada [205].

De seguida modelou-se a quantidade de  $N_A$  pela reacção inversa da Eq. (4.5):

$$\frac{1}{N_A} = \frac{1}{N_A^{final}} - C^{te} \cdot \exp\left(\frac{E}{k_B T}\right) \quad (4.6)$$

Utilizando o valor obtido anteriormente para a energia de activação  $E$  e o valor experimental da quantidade final de  $N_A$  (à  $T_{rec}=2000$  °C), obtém-se a curva a traço interrompido da Figura 4.4 (b) em que o único parâmetro ajustável foi a constante  $C^{te}$ . Os resultados experimentais só são correctamente descritos se o valor da energia de activação utilizado na equação anterior for  $1.9\pm0.7$  eV.

A concordância entre os resultados experimentais e o modelo considerado vem mostrar que o processo de agregação segue uma reacção de segunda ordem, pelo que não deverão existir fontes significativas de átomos de azoto, não activos no IR, que contribuam para a agregação (ou para a aceleração desta). Mostra ainda que a quantidade de azoto substitucional capturado por outros defeitos, dando origem a novos complexos, é diminuta.

### 4.3. Os centros ópticos

Na parte seguinte apresentam-se os centros ópticos observados nas amostras, após o crescimento e depois de cada recozimento, utilizando técnicas de absorção (Abs) e luminescência (PL) na região do visível e do UV (UV-VIS).

### 4.3.1. Espectroscopia de Abs e PL no UV-VIS

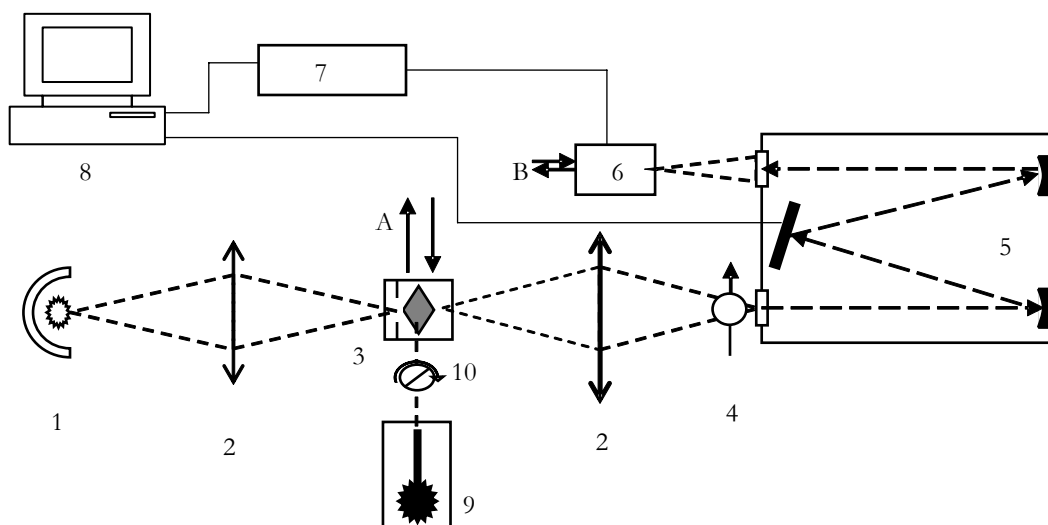


Figura 4.5: Montagem experimental utilizada nas experiências de Abs e PL na gama expectral do visível e ultravioleta próximo. Legenda: 1-lâmpada; 2-lentes convergentes (sílica); 3-câmara da amostra; 4-polarizador linear; 5-monocromador; 6-fotomultiplicador; 7-unidade de “photon counting”; 8-computador; 9-fonte de excitação em PL; 10-lâmina de  $\lambda/4$ ; A-circuito de arrefecimento da amostra; B-circuito de arrefecimento do fotomultiplicador.

O aparato experimental utilizado na realização das experiências de Abs e PL, na gama espectral do visível e ultravioleta próximo, está esquematizado na Figura 4.5. Em Abs utilizou-se uma geometria de  $180^\circ$  (1-3-4 do esquema), enquanto que em PL foi usada uma geometria de  $90^\circ$  (9-3-4). No primeiro caso a fonte de luz (1) era uma lâmpada de filamento de tungstênio, em gás de quartzo/halogénio, com a potência de 100 W; no segundo foram utilizados lasers (9) de três tipos diferentes, consoante o c.d.o. de excitação pretendido. Assim, para excitação no UV foram usados um laser de He/Cd ( $\lambda=325$  nm) modelo 3074 da *Melles Griote* e outro de Árgon ( $\lambda=334-364$  nm) modelo *Bean Lock 2085* da *Spectra Physics*. Na zona do visível foi utilizado um *Spectra Physics Stabile 2016*, de Árgon, sintonizável em vários comprimentos de onda entre os 454.5 nm e os 514.5 nm.

O monocromador (5) utilizado foi um *Spex 1704* (do tipo Czerny-Turner), com distância focal de 1 m, capaz de varrer comprimentos de onda de 175 a 1000 nm. Foi equipado com uma rede de difracção de 1200 riscas/mm, com máximo de eficiência aos 500

nm. Foi calibrado utilizando um laser de He-Ne e uma lâmpada de Mercúrio de baixa pressão. No decorrer das várias experiências o desvio máximo medido foi de 0.01 nm na zona espectral de interesse, entre os 300 e os 900 nm.

Ao monocromador foi acoplado um fotomultiplicador (6) *Hamamatsu R943* que para minimizar a corrente de fundo foi arrefecido por um sistema de elementos de Peltier (modelo *Hamamatsu C4877*). A resposta do fotomultiplicador era praticamente linear na zona entre os 250 nm e os 900 nm. O sinal eléctrico gerado por este detector era introduzido num módulo (7) de “photon counting” *Spex DM303* sendo o sinal deste adquirido num sistema computadorizado (8) utilizado também para controlar o monocromador (*Spex DMS3000*).

Nas experiências de Abs e luminescência a amostra foi colocado na ponta fria de um crióstato de ciclo fechado de Hélio *APD Cryogenics HC-2*, equipado com uma resistência eléctrica na ponta fria, acoplada a um controlador/indicador de temperatura, permitindo variar a temperatura da amostra de 6 K até 300 K com uma margem de erro de 0.1 K. A temperatura foi monitorada por um termopar de chromel-ouro (0.07% de Fe) instalado na ponta fria. O bom contacto térmico entre a amostra e a ponta fria foi assegurado através da utilização de índio nos contactos entre a primeira e o porta-amostras e entre este e a ponta fria.

No caso da Abs registou-se, em condições ópticas idênticas às da experiência, o espectro da lâmpada utilizada  $I_0(\lambda)$  e calculou-se o coeficiente de absorção  $\mu(\lambda)$  por

$$\mu(\lambda) = \frac{1}{d} \ln \left( \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} \right) \quad (4.7)$$

onde  $d$  é a espessura da amostra e  $\lambda$  o c.d.o. de detecção. Os espectros de luminescência  $I_{exp}$  foram corrigidos da resposta do sistema de detecção. Para obter esta resposta, registou-se o espectro de uma lâmpada de tungsténio  $L(\lambda)$  e comparou-se com o espectro de um corpo negro  $M(\lambda)$  à mesma temperatura, corrigido pela emissividade do tungsténio em função da temperatura e do c.d.o. [206]. À tensão de funcionamento utilizada (11 V), a temperatura da lâmpada era aproximadamente de 3300 K, obtendo-se para a intensidade da luminescência,  $I(\lambda)$

$$I(\lambda) = \frac{I_{exp}(\lambda) \cdot M(\lambda)}{L(\lambda)} \quad (4.8)$$

### 4.3.2. Centros observados após o crescimento

Após o crescimento sem fixadores de azoto, a temperaturas da ordem dos 1500 °C, as amostras apresentavam cor amarela-pálida, devida à absorção pelo azoto substitucional e um espectro de Abs característico deste tipo de diamantes, idêntico ao da Figura 3.5 (a). São visíveis os sinais atribuídos à presença de níquel (descritos na Sec. 3.3), nomeadamente, as estruturas vibrónicas com LZFs às energias de 1.885 eV e 2.51 eV, associadas a possíveis complexos de níquel e a iões  $\text{Ni}_\text{S}^-$  respectivamente.

Os espectros das amostras crescidas na presença de Ti, logo com pouco azoto incorporado, apresentados na Figura 4.6 são dominados pelos centro 1.4 eV em Abs e pelo 2.56 eV em PL. Conforme se discutiu na Sec. 3.3.2, o primeiro tem sido associado à presença de  $\text{Ni}_\text{I}^+$  e o segundo, embora se desconheça a sua estrutura apenas é visível em diamantes crescidos com uma liga contendo Ni e quando a quantidade de N incorporado durante o crescimento é baixa (<30 ppm).

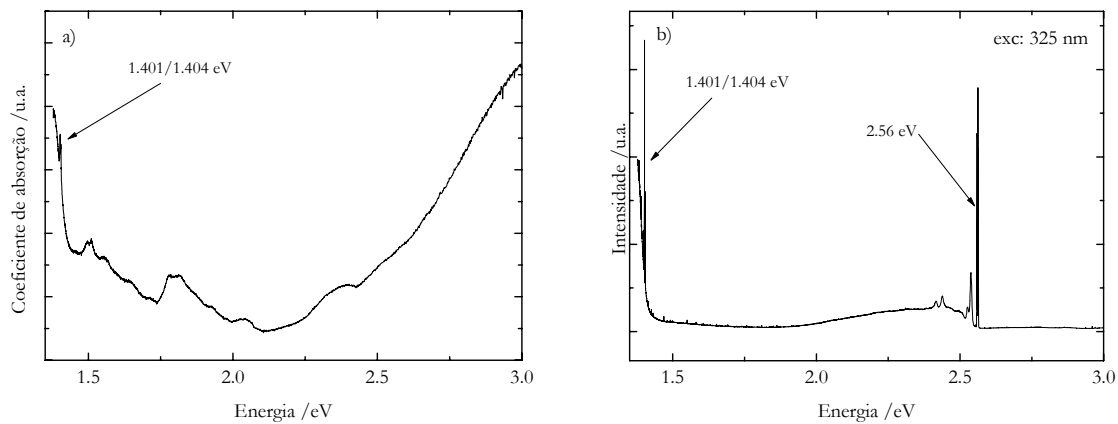


Figura 4.6: Espectros de a) Abs e b) PL da amostra H1892B, obtidos à temperatura de 10 K, típicos de diamantes crescidos a baixa temperatura ( $T < 1500$  °C) na presença de fixadores de azoto. Em ambos, a subida contínua de sinal observada para energias menores que 1.5 eV é um artefacto experimental.

### 4.3.3. Centros observados após o recozimento a 1600 °C em diamantes com elevado teor de azoto

Após o recozimento a 1600 °C de duas das amostras crescidas sem fixadores de azoto (H929 e H931) observou-se o aparecimento de várias linhas, visíveis umas em Abs e outras em PL, de acordo com o previamente relatado [195]. A intensidade dos sinais característicos da existência de níquel (2.51 eV e 1.885 eV) reduz-se substancialmente. Na Figura 4.7 podem-se observar estas alterações ao espectro de Abs de um destes diamantes, no caso a amostra H931.

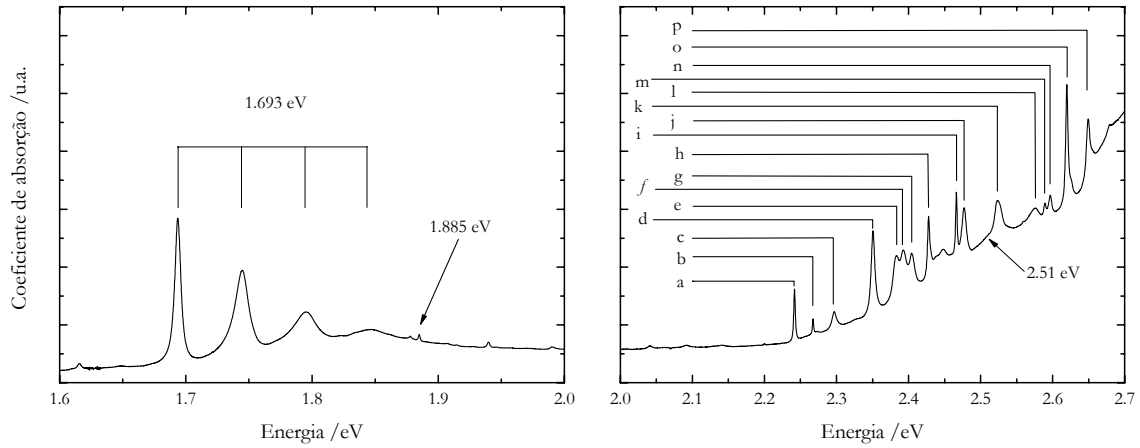


Figura 4.7: Espectro de Abs entre 1.6-2.7 eV obtido a 6 K, de um diamante com concentração de azoto elevada, recozido à temperatura de 1600 °C.

A alteração mais notável é o surgimento de um conjunto de linhas caracterizadas por uma ZPL à energia de 1.693 eV e três réplicas de fonões separadas entre si de cerca de 50 meV. Este centro surge à custa da diminuição de intensidade do centro 1.885 eV, na gama de temperaturas em que o azoto se torna móvel na rede de diamante [195]. Foi identificado como sendo uma transição dipolar eléctrica de  $A_1 \rightarrow B_1$  (ou  $A_2 \rightarrow B_2$ ), e respectivas réplicas vibrónicas, num defeito de simetria rômbica I (grupo pontual  $C_{2v}$ ) [163]. Considerando que: o comportamento deste centro sob tensões uniaxiais é muito semelhante aos centros 1.885 eV e 2.51 eV; a existência de um modo de vibração localizado de 51 meV, típico de defeitos envolvendo átomos pesados e as evidências do envolvimento de N e Ni no centro [195]; foi proposto que o defeito envolva níquel, azoto e lacunas, possivelmente com uma estrutura semelhante à do centro NE1, observado em EPR [163].

É igualmente visível o surgimento de uma série de linhas acima de 2 eV. A Tabela 4.3 resume as observações e a caracterização preliminar destas. O estudo pormenorizado de algumas delas será descrito nos capítulos seguintes.

Rótulo	Energia /eV	Características	Observações
<i>a</i>	2.242	LZF	Fotocrômico
<i>b</i>	2.268	LZF	Fotocrômico
<i>c</i>	2.298	Réplica de <i>a</i> (56 meV)	Fotocrômico
<i>d</i>	2.351		
<i>e</i>	2.383		
<i>f</i>	2.393		
<i>g</i>	2.405		
<i>h</i>	2.429	LZF	
<i>i</i>	2.467	LZF	Centro H3
<i>j</i>	2.478	Réplicas de <i>h</i> (50 meV)	
<i>k</i>	2.527		
<i>l</i>	2.577		
<i>m</i>	2.590	LZF	Centro S3
<i>n</i>	2.597	LZF	Centro S2
<i>o</i>	2.621/2.626		Dupletos não desdobrados
<i>p</i>	2.650/2.656		

Tabela 4.3: Resumo das características das “novas” linhas observadas em Abs, à temperatura de 6 K, na zona entre 2-2.7 eV, num diamante recozido a 1600 °C (H931). Os rótulos utilizados correspondem à identificação utilizada na Figura 4.7.

A Figura 4.8 mostra o espectro de luminescência da mesma amostra, obtido à temperatura de 10 K, para dois comprimentos de onda de excitação diferentes, 457.9 nm e 501.7 nm. É visível o aparecimento de um conjunto de linhas na gama de energias entre 1.5 eV e 1.8 eV, com relações de intensidade dependentes da excitação. Destas destacam-se as

transições a 1.535 eV, 1.660 eV e 1.704 eV. A última destas é constituída por um duplete, apenas visível quando um nível electrónico situado 4.7 meV acima do primeiro é termicamente povoado [198].

Sobrepostos à banda larga, entre 1.8 eV e 2.6 eV resultante do forte acoplamento vibracional dos centros S2 e S3 já conhecidos de alguns diamantes naturais [224], observam-se vários picos invertidos. Estes encontram-se às mesmas energias e têm a mesma intensidade relativa que algumas das transições observadas em Abs (Tabela 4.3), pelo que correspondem às respectivas auto-absorções induzidas pela luminescência.

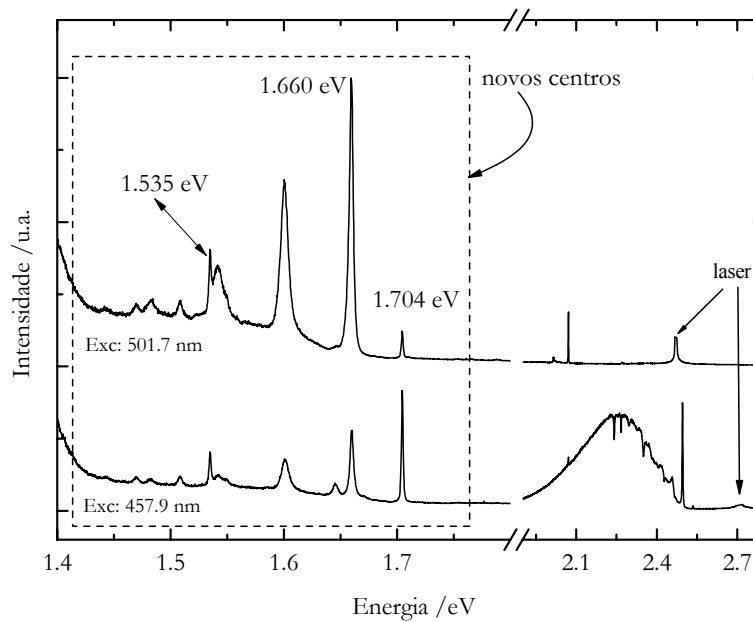


Figura 4.8: Espectro de PL obtido à temperatura de 6 K, para dois comprimentos de onda de excitação diferentes (457.9 nm e 501.7 nm), de um diamante recozido a 1600 °C (amostra H931), evidenciando os novos centros observados.

#### 4.3.4. Centros observados após o recozimento em diamantes com baixo teor de azoto

Na Figura 4.9 comparam-se os espectros obtidos após recozimento a 1550 °C e 1700 °C da amostra H1892A crescida com fixadores de azoto. Neste diamante, destacam-se os centro 1.40 eV e a estrutura que lhe é associada a 1.8 eV bem como o contínuo de absorção a altas

energias devido à presença residual de azoto substitucional. Após o recozimento não foram observadas as linhas que surgem nos diamantes com elevado teor de azoto. É evidente a influência da existência de azoto na formação dos centros *a-n*, enquanto que parece não influenciar a formação dos centros *o* e *p*.

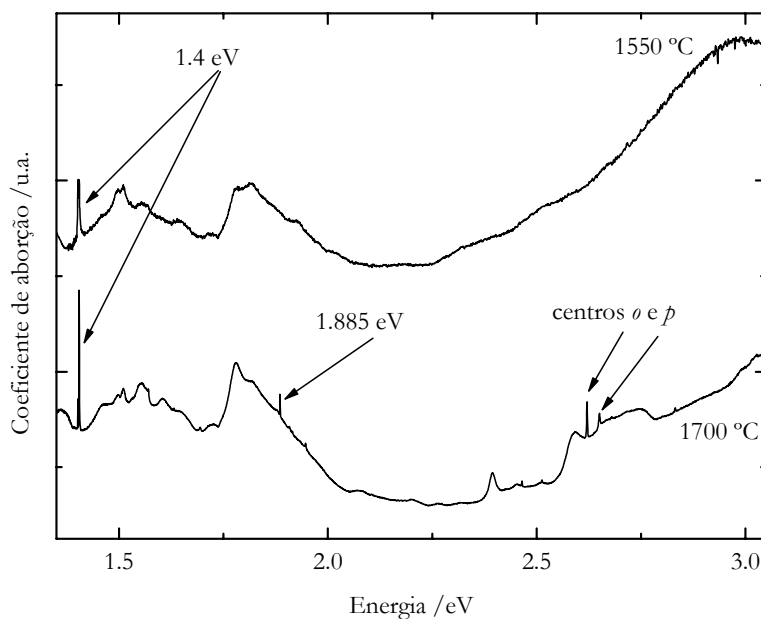


Figura 4.9: Espectros de Abs entre 1.2-3.2 eV obtido a 10 K, de um diamante (H1892A) com concentração de azoto reduzida, recozido a 1550 °C e 1700 °C.

#### 4.3.5. Recozimento isócrono a elevada pressão e temperatura em diamantes com elevado teor de azoto

Procedeu-se de seguida ao estudo da dinâmica de surgimento/extinção dos sinais observados nos diamantes crescidos sem fixadores de azoto. Para tal efectuaram-se recozimentos isócronos de 4h cada a três temperaturas (1700 °C, 1900 °C e 2000 °C) na amostra H1904A. Após cada recozimento registaram-se os espectros de Abs e PL e as alterações observadas foram analisadas. A Figura 4.10 mostra a evolução, com a temperatura de recozimento, dos sinais descritos na Tabela 4.3, comparados com o espectro de Abs da



amostra de referência não recozida (H1904B). De acordo com o previamente relatado [195] é observado, para temperaturas da ordem dos 2000 °C, a extinção da quase totalidade dos sinais que são produzidos a temperaturas de recozimento intermédias.

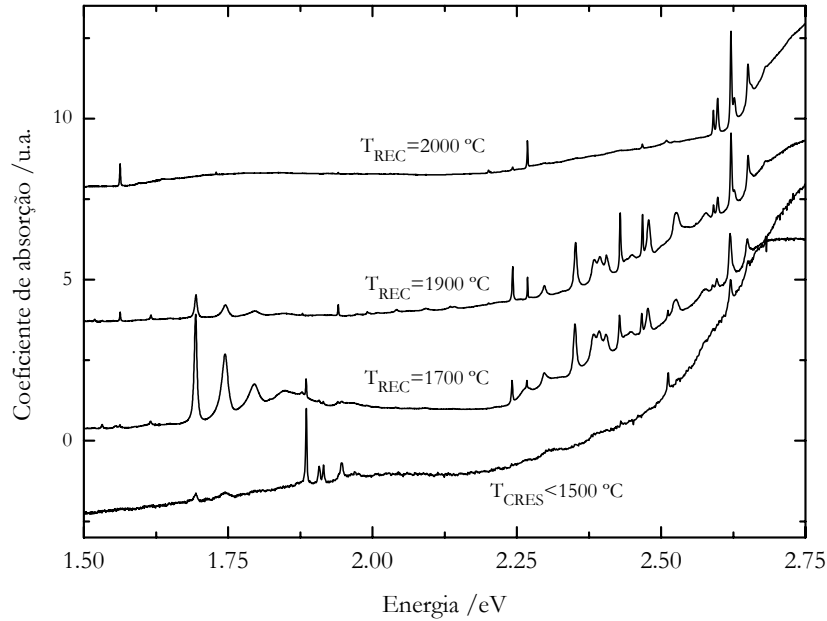


Figura 4.10: Espectros de Abs entre 1.5 eV e 2.7 eV, obtidos à temperatura de 10 K, após cada tratamento térmico a que o diamante H1904A foi submetido. Como referência inclui-se o espectro da amostra H1904B, não recozida.

Para se determinar a magnitude das variações de intensidade e largura dos vários sinais entre cada recozimento, subtraiu-se ao espectro de Abs uma linha base. Esta era constituída por segmentos de recta, ligando vários mínimos locais do espectro, formando uma curva que acompanhava a subida do contínuo de absorção. Foram testadas várias formas para a linha base, com resultados ligeiramente diferentes. Estas diferenças deverão ser responsáveis por erros da ordem de 10% na determinação da intensidade integrada das várias linhas.

Os picos observados foram reconstruídos com funções de *Voigt* (definidas na Figura 2.6), comparados com os espectros e por minimização dos mínimos quadrados, obtidos os parâmetros intensidade, largura a meia altura e energia do máximo. A Tabela 4.4. resume os resultados destes cálculos, nos quais a intensidade reflecte a área integrada da função, e por conseguinte é proporcional à concentração do defeito que lhe dá origem.

Energia /eV	Id	Largura /meV			Intensidade /u.a.		
		1700	1900	2000	1700	1900	2000
1.401		0.33	0.29		0.01	0.01	
1.404		0.55	0.5	0.63	0.13	0.24	0.18
1.427	H2 <sub>L</sub>		1.3		✓	0.72	
1.441				3.9			0.57
1.451				5.9			0.48
1.510			3.5			0.16	
1.518			2.2		✓	0.22	
1.532		2.8	1.8		0.55	0.1	
1.555		6.7			0.72		
1.563		2.7	1.7	1.6	0.37	0.74	1.8
1.616		3.4	2.5		0.58	0.55	
2.242	a	2.2	2.2	3.0	2.5	3.7	0.46
2.263		17†			5.9		
2.268	b	1.5	1.2	1.4	0.58	1.3	2
2.272		21†	3.7		4.7	0.19	
2.297	c	10	6.5		6.5	3.3	
2.306		14†			3.2		
2.319		19			3.6		
2.351	d	5.2	5.0		13	12	
2.383	e	8.2	8.0		9.3	7.9	
2.393	f	11.3	10.6		13	11	
2.405	g	6.7	7.5		5.6	6.6	
2.429	h	2.7	2.3		4.0	6.2	
2.433		6.6	6.9		1.8	1.9	
2.447		18†	19†		7.8	10	
2.467	i (H3)	2.2	2.0	1.8	2.1	4.4	0.38
2.478	j	6.0	5.9		7.3	11	
2.500	S3	✓	6.6			0.42	
2.508			5.3	7.5		0.30	1.4

Tabela 4.4: Comportamento, com a evolução da temperatura de recozimento do diamante H1904A, das linhas observadas no espectro de Abs obtido à temperatura de 10 K (continua).

Energia /eV	Id	Largura /meV			Intensidade /u.a.		
		1700	1900	2000	1700	1900	2000
<b>2.512</b>		<b>2.1</b>			<b>0.8</b>		
2.523		9.6†	6.5†	10	5.9	3.9	0.8
2.527	k	6.6	11		2.9	10	
2.542			23†			6.2	
2.560		3.5	2.7		0.23	0.23	
2.571		13†	20†		2.7	5.3	
2.577	l	14	12		5.0	4.1	
<b>2.590</b>	<b>m (S3)</b>	<b>3.5</b>	<b>2.2</b>	<b>1.9</b>	<b>1.0</b>	<b>1.3</b>	<b>2.2</b>
<b>2.597</b>	<b>n (S2)</b>	<b>5.2</b>	<b>3.3</b>	<b>2.9</b>	<b>2.6</b>	<b>3.1</b>	<b>5.1</b>
<i>2.621</i>	<i>o (S3)</i>	<i>4.7</i>	<i>2.7</i>	<i>2.3</i>	<i>11</i>	<i>9.9</i>	<i>11</i>
<i>2.626</i>	<i>o (S2)</i>	<i>2.4</i>	<i>3.3</i>	<i>3.6</i>	<i>0.36</i>	<i>1.8</i>	<i>3.7</i>
<i>2.650</i>	<i>p</i>	<i>4.7</i>	<i>4.4</i>	<i>4.0</i>	<i>4.4</i>	<i>7.1</i>	<i>7.9</i>
<i>2.656</i>	<i>p</i>	<i>17</i>	<i>12</i>	<i>7.1</i>	<i>8.2</i>	<i>5.2</i>	<i>3.8</i>
2.678		13	9.6	8.2	2.0	2.2	2.0

Tabela 4.4 (continuação): Legenda: ✓) linhas de fraca intensidade, para as quais não foi possível efectuar medidas quantitativas; †) linhas largas, possivelmente compostas por várias outras mais estreitas, não diferenciáveis – a sua forma poderá afectar a correcta determinação dos parâmetros de linhas mais estreitas que estejam muito próximas. As letras carregadas identificam transições já conhecidas em diamantes naturais e as letras em itálico identificam linhas observadas em diamantes crescidos na presença de níquel a baixa temperatura; os rótulos (*a...p*) identificam as linhas no gráfico da Figura 4.7 e na Tabela 4.3.

Da análise dos gráficos e tabelas anteriores, verifica-se a existência nos espectros de Abs, de diferentes comportamentos com o aumento da temperatura de recozimento. É possível distinguir três grupos de linhas com comportamentos distintos:

**grupo 1:** constituído por aquelas que, surgindo na fase inicial do recozimento, se extinguem (ou diminuem consideravelmente de intensidade) quando a amostra é recozida a 1900 °C, das quais se destacam as 1.532 eV, 1.555 eV e 1.693 eV;

**grupo 2:** constituído pelas linhas que surgem na fase inicial do recozimento e cuja intensidade aumenta (ou mantêm-se) após o recozimento aos 1900 °C, mas que se extinguem (ou reduzem consideravelmente de intensidade) quando o diamante é recozido a 2000 °C.

Destas, as mais relevantes são as 1.427 eV (apenas observada a 1900 °C), 1.939 eV, a linha *a* e as linhas *c-l*;

**grupo 3:** constituído por linhas que até aos 2000 °C aumentam sempre de intensidade, ou que apenas são observadas após o recozimento a esta temperatura. As linhas dominantes são as 1.563 eV, a linha *b*, e as linhas *m-p*.

Durante a realização deste estudo, vários trabalhos foram entretanto publicados, dedicados à compreensão das linhas do grupo 3. Os trabalhos dos grupos de V. A. Nadolinny e de A. Yelisseyev, respectivamente em centros magnéticos e ópticos, permitiram relacionar vários dos centros aqui observados com o processo de agregação do azoto (ver Secs. 3.2.1 e 3.4.2). Estes centros observam-se na zona do espectro de Abs de mais altas energias e são conhecidos em diamantes naturais do tipo Ia como S2 e S3.

Na Figura 4.11 mostra-se a evolução, com a temperatura de recozimento, dos espectros das transições do grupo 3, observadas a 1.441 eV, 1.451 eV (a), 1.729 eV (b) e 2.20 eV (c). As suas intensidades são demasiado baixas para permitir estudos detalhados. No entanto verifica-se que o seu comportamento, com a temperatura de recozimento, não se relaciona com nenhuma outra linha observada em Abs entre 1.4 eV e 2.7 eV. A terceira linha (Figura 4.11 (c)) também é observada em diamantes, de origem diferente dos utilizados neste trabalho, quando recozidos a 1700 °C e 1950 °C [194]. Todas as outras linhas do grupo 3 já foram estudadas tendo sido discutidas na Sec 3.4.2.

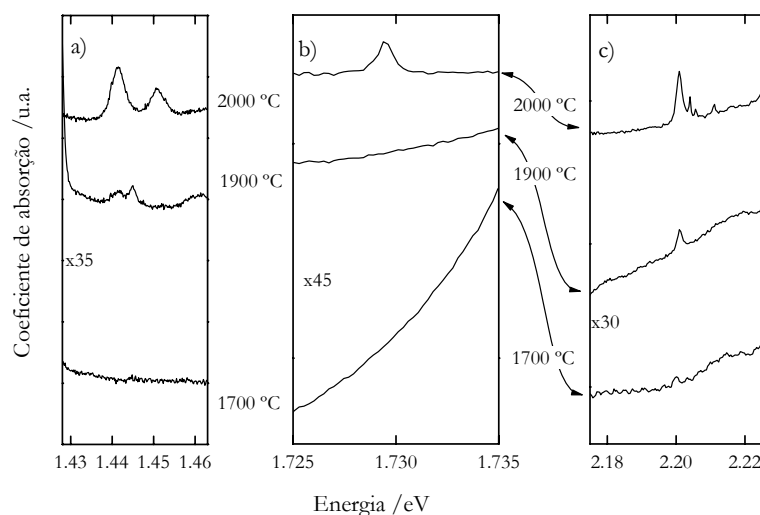


Figura 4.11: Evolução dos espectro de Abs, de algumas transições de fraca intensidade do grupo 3, após as várias fases de recozimento (amostra H1904A, à temperatura de 16 K). As escalas da intensidade estão normalizadas pelos coeficientes indicados nos respectivos eixos, relativos à intensidade da linha *a*, a 2000 °C (Tabela 4.4).

Dos centros com as características do grupo 1 a linha observada a 1.693 eV e respectivas réplicas vibrónicas já foi estudada [194] tendo sido descrita na Sec 3.4.2. Observou-se ainda, que as linhas com energias a 1.532 eV e 1.555 eV tinham comportamentos muito semelhantes com o recozimento. São igualmente observadas em PL e o seu comportamento com a energia de excitação permitiu identificar ainda uma terceira linha situada a +56 meV da primeira, em Abs, e a -65 meV, em PL, como se mostra na Figura 4.12. Considerando a quase imagem no espelho, dos espectros de Abs e PL, em torno da transição a 1.532 eV é razoável supor que constituem uma estrutura vibrónica com LZF a 1.532 eV cujos fonões se encontram a 22 meV e 56 meV. Os mesmos fonões são observados em PL às energias de 26 meV e 65 meV, respectivamente.

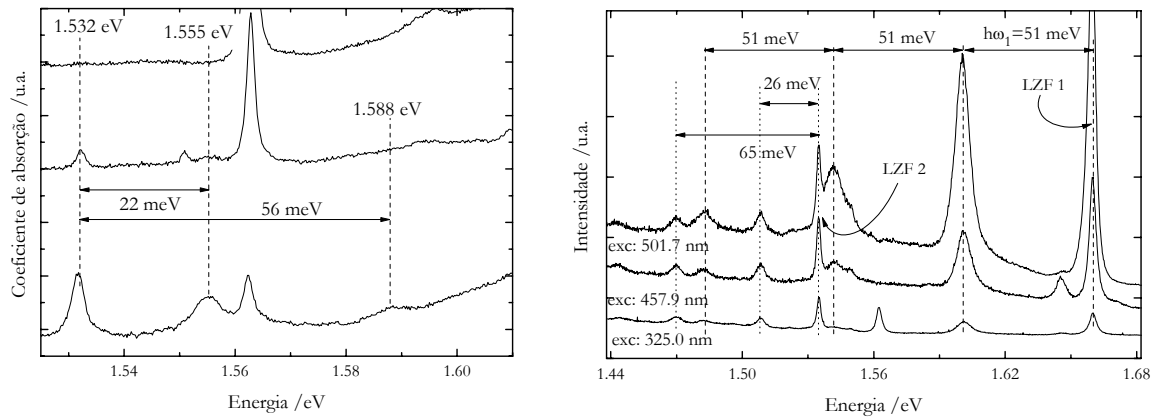


Figura 4.12: Análise em Abs e PL dos espectros da linha observada a 1.532 eV, identificada como LZF 2 no espectro de PL. A estrutura vibrónica de 51 meV aí observada faz parte de outra progressão vibrónica identificada pela LZF 1.

Na Figura 4.13 (a) mostra-se o comportamento da transição observada em Abs a 1.427 eV (identificada na Tabela 4.4 como  $H2_1$ ). Esta energia é a mesma da de um modo local (envolvendo predominantemente vibrações dos átomos de carbono) do centro conhecido por H2 [207] e atribuído ao estado de carga negativo do defeito responsável pelo centro H3 [126], observado em alguns diamantes naturais.

O defeito que dá origem aos centros H3/H2 é um dos mais estudados em diamantes naturais do tipo Ia e o modelo aceite para a sua estrutura é o de um par de átomos de N em torno de uma lacuna [212]. A razão entre a intensidade do modo local a 1.427 eV ( $H2_1$ ) e a intensidade da respectiva LZF a 1.256 eV é aproximadamente 1:8 [207]. Aceitando que a linha

aqui observada corresponde ao referido modo local, este centro – não visível nos nossos espectros – será um dos centros dominantes, com intensidade idêntica à das linhas *g*, *h*, ou *p*, após o recozimento a 1900 °C. Como se mostrará de seguida, têm-se boas razões para considerar esta hipótese pois observa-se a 2.467 eV uma transição que deverá corresponder ao centro H3 (Figura 4.13 (b)).

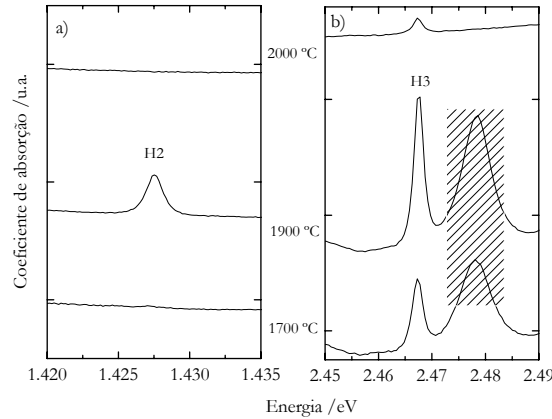


Figura 4.13: Evolução dos espectros ópticos de Abs dos centros H2 e H3, obtidos à temperatura de 16 K, após as várias fases de recozimento. A estrutura a sombreado é independente destes centros.

Em diamantes naturais existem três centros cujas LZFs se encontram à energia de 2.467 eV: o centro S1 com uma réplica de 93 meV e  $S_{\text{HR}}=0.7$  [208, 209] apenas observado por PL, em diamantes Ib com elevada quantidade de azoto substitucional [98]; o centro 3H (muitas vezes confundido na literatura com o H3) observado em Abs e PL em todos os tipos de diamantes naturais após irradiação com electrões [98] possui comportamento fotocromático [210] e o centro H3, observado em CL, Abs e PL em diamantes naturais Ia após tratamentos térmicos [211], com réplicas dominantes a 41 meV em Abs e PL [208] e a 154 meV apenas em Abs [212]. O sinal que se observou a 2.467 eV, nas amostras aqui estudadas, possui as características do centro H3 –  $(\text{NVN})^0$ .

O facto de observarmos os centros H2/H3 fortes aos 1900 °C mostra que, durante os estágios intermédios do recozimento, se formam complexos de azoto e lacunas. Transferências de carga nestes defeitos são deduzidas do seu comportamento com o recozimento. O centro H2 é observado apenas após o recozimento a 1900 °C, enquanto que o

H3 se observa intenso logo após 1700 °C, atingindo o máximo aos 1900 °C e quase se extingue quando a temperatura atinge os 2000 °C.

Descritas que estão as linhas dos grupos 1 e 3, as quais não foram estudadas em detalhe neste trabalho, falta caracterizar em profundidade aquelas que fazem parte do grupo 2. Os estudos mais detalhados realizados em algumas delas serão apresentados ao longo dos próximos três capítulos.

Os sinais do grupo 2 têm comportamento idêntico com o recozimento, possuindo um carácter transiente. Surgem no início do recozimento, para temperaturas superiores a 1500 °C, atingem o máximo de intensidade a cerca de 1900 °C e extinguem-se (ou a sua intensidade reduz-se significativamente) quando a amostra é recozida a 2000 °C. Como só são observados em diamantes crescidos com ligas de Ni sem fixadores de N, logo com bastante N<sub>s</sub> incorporado, foram relacionados com a formação de estruturas intermédias, envolvendo átomos de Ni, durante o processo de agregação do azoto [213, 43, 195, 193]. Apesar desta relação circunstancial, pouco se sabe sobre os defeitos relacionados com as transições observadas. Não tem sido possível estabelecer uma correlação entre os centros observados em EPR, de cujos defeitos se conhece a estrutura, e os observados por espectroscopia óptica.

As transições *a* e *c* correspondem a um centro com LZF a 2.242 eV e respectiva réplica vibrónica de 55 meV. Juntamente com a linha *b* – observada à energia de 2.268 eV mas não pertencente a este centro – evidenciam características de fotocromismo [193]. Este centro (transições *a* e *c*), cuja simetria e propriedades vibrónicas não eram conhecidas foi estudado nesta tese. No Cap. 5 relatam-se os estudos efectuados e as conclusões que daí se deduziram.

As linhas *b*, *j*, *k* e *l* são devidas a um centro com LZF a 2.429 eV e respectivas réplicas vibrónicas de 49 meV [43]. Também sobre este centro foram efectuados estudos detalhados com vista a determinação da sua simetria e propriedades vibrónicas, que serão relatados no Cap. 7. Quando a amostra é excitada com luz de c.d.o. na gama dos 325nm aos 514 nm, não se observou em PL nenhuma transição às mesmas energias. Um trabalho posterior confirmou estas observações ampliando a gama de energias de excitação até aos 633 nm [194]. O espectro de excitação da fotoluminescência (PLE), monitorada a 746 nm reproduz o espectro de Abs deste centro e foi proposto que ambas as transições (a 1.660 eV detectada em PL e a

2.429 eV detectada em Abs) tenham origem num mesmo defeito [191]. No Cap. 6 serão estudadas as propriedades da transição a 1.660 eV, onde se mostrará que tem origem num defeito de simetria diferente daquele que dá origem à transição observada em Abs/PLE, em desacordo com a interpretação de [191].

As linhas  $d$ - $g$  têm um comportamento idêntico ao já descrito para as outras linhas deste grupo, surgindo por volta dos 1600 °C e extinguindo-se com o recozimento a 2000 °C. No entanto, a razão entre as suas intensidades após os recozimentos a que são observadas permite, numa primeira análise, distinguir a linha  $g$  das outras. De facto, enquanto que para as três primeiras a intensidade diminui cerca de 10% com o recozimento a 1900 °C, para a última aumenta cerca de 30%. Também as suas larguras diferem de forma idêntica, diminuindo entre 3-6% em  $d$ - $f$  enquanto que para  $g$  aumenta mais de 10%. Os valores destas larguras (entre 5 meV e 11 meV) são relativamente elevados, quando comparados com as larguras (da ordem dos 2-3 meV) das restantes LZFs presentes. Ainda assim, estão dentro dos valores esperados para centros ópticos relacionados com defeitos contendo iões pesados [214]. O valor elevado da largura poderá indicar a presença de átomos de azoto na vizinhança próxima do defeito.

O estudo preliminar do comportamento destes centros com a temperatura de observação, que se mostra na Figura 4.14 (a), não permitiu mais do que confirmar um comportamento idêntico ao esperado para LZFs. Isto é, a diminuição da intensidade devido ao acoplamento vibrónico e um desvio, para menores valores, do máximo de energia. No entanto, quando observado a baixa temperatura (6 K), na segunda ordem do monocromador, permitindo assim separar com maior nitidez os vários sinais, é possível verificar a existência do que aparenta serem réplicas de 58 meV das linhas  $e$  e  $f$ . Nestas réplicas, tanto a separação dos máximos (18 meV) como as razões entre as intensidades ( $\sim 3:4$ ) e larguras ( $\sim 3:4$ ) são idênticas às das linhas  $e$  e  $f$ .

Foi proposto que estas transições (e outras observadas entre 2-2.7 eV por CL e Abs em diamantes crescidos por CVD na presença de boro) estejam relacionadas com a recombinação de pares dadores-aceitadores (D-A) [215]. No entanto, a abundância estatística prevista pela teoria de pares D-A não corresponde às intensidades relativas das linhas que se observa. Além disso não se afigura que os diamantes objecto deste estudo tenham sido contaminados com boro.



Apesar de não se aprofundar o estudo destas linhas, a informação obtida irá ser utilizada no Cap. 7, quando se estudar a transição a 2.429 eV e irá permitir separar no espectro as contribuições devidas a cada um dos centros.

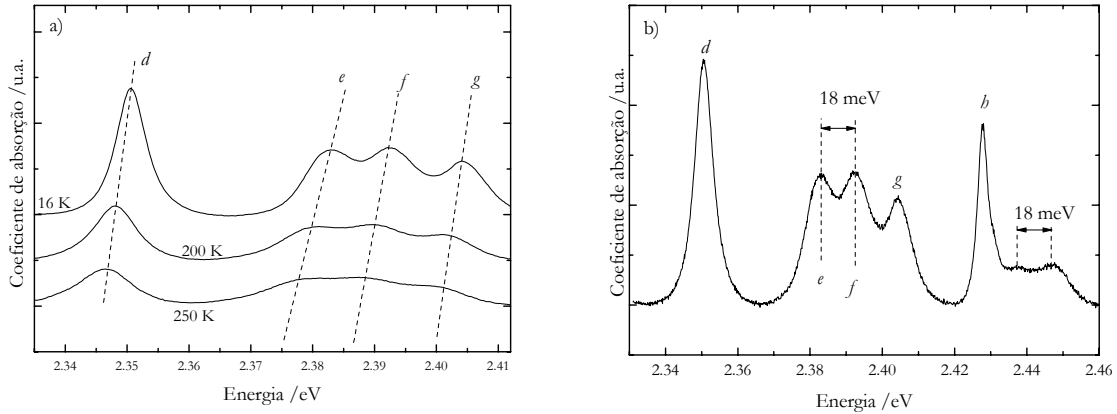


Figura 4.14: a) Evolução dos espectros ópticos de Abs das linhas *d-g*, em função da temperatura de observação, obtidos para a amostra H931 recozida a 1600 °C; b) espectro de Abs da mesma amostra a 6K, obtido na segunda ordem do monocromador e corrigido por uma linha base. As linhas a tracejado são simples auxiliares visuais.

## 4.4. Os centros magnéticos

A técnica de ressonância paramagnética electrónica (EPR) tem sido utilizada com bastante sucesso no estudo da estrutura electrónica de defeitos pontuais em semicondutores e em particular nos diamantes. Permite aceder a informação sobre a simetria e natureza do defeito responsável pelo centro estudado, quando este é paramagnético.

Tanto a espectroscopia óptica sob tensão uniaxial como a técnica de EPR permitem determinar a simetria do sistema em estudo pelo que permite a confrontação dos resultados obtidos por uma e outra. Quando as medidas de EPR são efectuadas após a excitação com luz – método denominado de foto-EPR – obtêm-se informações que permitem estabelecer a posição do nível de energia na banda proibida. Estes resultados podem então ser comparados com os obtidos por espectroscopia óptica.

No estudo de diamantes, e apesar do imenso trabalho já desenvolvido, particularmente na última década, a correlação entre sinais ópticos e magnéticos não tem sido bem sucedida. A identificação de sinais ópticos e magnéticos pertencentes ao mesmo defeito, tem sido particularmente difícil, pelo que a comparação dos resultados é quase inexistente.

A evolução da concentração dos vários centros magnéticos observados nas amostras após o crescimento e a seguir a cada recozimento, foi monitorada por EPR. De seguida descrevem-se sucintamente as bases desta técnica [216].

#### 4.4.1. Ressonância paramagnética electrónica (EPR)

Em experiências de EPR, mede-se a diferença de populações entre os estados que absorvem e libertam energia. Como a intensidade da absorção é proporcional ao número de spins do estado inferior ( $N_-$ ) e a intensidade da emissão ao número de spins do estado superior ( $N_+$ ), o sinal observado é dado por:

$$(N_- - N_+) \propto \frac{Ng \mu_B \mathbf{B}}{2k_B T} \quad (4.9)$$

onde  $N$  é o numero de centros;  $\mathbf{g}$  é um tensor de segunda ordem, em geral anisotrópico, que reflecte a simetria do campo cristalino na vizinhança do electrão;  $\mu_B$  é o magnetão de Bohr e  $\mathbf{B}$  o campo magnético externo aplicado. Desta equação verifica-se que a sensibilidade é melhorada aplicando campos magnéticos intensos e efectuando a experiência a baixas temperaturas. Experimentalmente é vulgar utilizarem-se campos magnéticos até 2 T; frequências de microondas da banda de radar, nomeadamente as bandas S (2-4 GHz), X (8.5-10 GHz) e Q (~35GHz) e temperaturas inferiores à do azoto liquido. Como o campo é proporcional à frequência das microondas utilizadas, seria de esperar que a sensibilidade aumentasse com a frequência. Na prática é necessário algum cuidado pois as guias de onda para as bandas X e Q são menores, o que implica amostras de menores dimensões, podendo cancelar o ganho esperado.

A dependência angular da energia para a qual é observada a ressonância em função da magnitude e direcção do campo magnético externo aplicado, possibilita em princípio, quando comparada com os resultados teóricos obtidos por métodos de teoria de grupos e teoria das perturbações, a identificação da simetria do defeito, tal como no caso da compressão uniaxial descrito na Sec. 2.5.

Quando a estrutura hiperfina é susceptível de ser resolvida pode-se ainda obter informação fundamental para identificar as espécies químicas envolvidas no defeito. Repare-se no entanto que nem sempre será possível alcançar essa resolução pois, se o spin do electrão interagir com vários núcleos, o sinal de EPR será constituído por um grande número de linhas, densamente distribuídas e possivelmente sobrepostas.

Diamante	Centro	Concentração dos centros / ppm $\pm$ 20%				
		Temperatura / °C				
		<1500	1550	1700	1900	2000
H1904A/B	P1	205	114	50	26	19
	W8	16	12	3.5	0.04	
	AB5	1.1	0.8	0.5	0.2	
	AB1			0.03	0.04	
	AB3			0.03		
	AB6			0.01	0.15	
	NE1			0.6	0.22	0.15
	NE2				0.65	1.1
	NE3				0.13	0.28
H1892A/B	P1	10	11	8	6	2.6
	W8	3.1	3.6	3.4	2.4	0.2
	NIRIM1	0.21	0.18	0.27	0.10	0.05
	NIRIM2	✓	✓	✓	✓	✓
	AB7			0.03	0.07	0.02

Tabela 4.5: Centros observados por EPR, após o crescimento e durante o processo de recozimento das amostras H1904A/B e H1892A/B. O símbolo ✓ denota que o sinal foi detectado mas as condições experimentais não permitiram quantificar a concentração do respectivo defeito. As características dos centros apresentados nesta tabela podem ser consultadas na Tabela 3.2.

Os resultados experimentais, nos quais se baseia a Tabela 4.5, foram obtidos no âmbito de outra tese [184] nas mesmas amostras que as utilizadas para este estudo e os detalhes experimentais poderão aí ser consultados.

A comparação da concentração do azoto substitucional de carga neutra, obtida pela intensidade do pico a  $1332\text{ cm}^{-1}$  observado em IR, com a intensidade do centro P1 observada em EPR para o mesmo defeito, permitiu obter a concentração deste centro. Utilizando a calibração assim obtida, e garantindo que as condições experimentais em EPR permitiam observar simultaneamente os espectros do centro P1 e de outro defeito de concentração desconhecida, foi possível obter pela razão entre as respectivas intensidades a concentração dos últimos. Quando os dois sinais não eram observados para a mesma potência da fonte de micro-ondas  $P_{MW}$  as respectivas intensidades foram corrigidas por  $I_{EPR} \propto \sqrt{P_{MW}}$ .

Em todos os diamantes utilizados, independentemente da concentração de azoto após o crescimento, observou-se uma diminuição contínua da quantidade de  $N_s$  paramagnético (centro P1) e de  $Ni_s$  (centro W8) com o aumentar da temperatura de recozimento. Nas amostras (H1892A/B), em que foram utilizados fixadores de azoto durante o crescimento, verificou-se a diminuição do centro NIRIM1, associado à presença de níquel, e o aparecimento acima de  $1700\text{ °C}$ , do centro AB7, associado a um electrão  $3d^5$  de um ião pesado [184]. No centro NIRIM2, associado a  $Ni_t$ , não foram observadas alterações significativas.

Quanto às amostras com elevada concentração de azoto inicial, após o recozimento a  $1700\text{ °C}$  detectam-se vários centros não presentes após o crescimento e observados apenas neste tipo de diamantes. Apesar do seu comportamento com o aumento da  $T_{REC}$  já ter sido descrito [183] realçam-se os centros denominados de ABn. Estes, ao contrário dos NEn (Sec. 3.4.1), têm comportamento transiente, surgindo a  $T_{REC}$  baixas e extinguindo-se acima de  $2000\text{ °C}$  e não foi observada a estrutura HF devida a eventuais átomos de azoto vizinhos. Estes resultados reforçam a interpretação de que durante o processo de agregação do azoto, são formadas estruturas intermédias, não directamente relacionadas com a agregação de N.

Da comparação da evolução dos sinais de EPR com a dos centros ópticos, observados nas mesmas amostras, não se conseguiu estabelecer nenhuma correlação evidente.

## *Capítulo 5*

### **O centro 2.242 eV**

Como se viu no capítulo anterior este centro é constituído por uma LZF à energia de 2.242 eV e uma réplica de fonão a 2.298 eV. O centro exibe comportamento fotocromico apenas sendo observado após iluminação com radiação na gama espectral do visível ou do UV. Tem sido relacionado com a presença de níquel e azoto em diamantes sintéticos [213, 43, 195, 193]. Apenas é visível em diamantes que, antes do recozimento, tenham uma concentração de azoto elevada e que tenham sido crescidos na presença de níquel. Não se observaram em PL transições às mesmas energias quando a amostra foi excitada por luz laser de 325, 476 ou 514 nm. Dada a sua natureza transiente – surge na gama de temperaturas em que o azoto substitucional se torna móvel e extingue-se quando a maior parte do azoto substitucional já foi convertido em pares – é aceitável considerar que o defeito responsável pelo centro seja uma estrutura intermédia, eventualmente envolvendo átomos de níquel, durante o processo de agregação do azoto.

Para se poder concluir sobre a validade desta hipótese é necessário conhecer melhor as propriedades do centro. Assim nas secções que se seguem vão-se estudar as suas propriedades vibrónicas e determinar a simetria do defeito que lhe dá origem bem como a cinética da sua activação/extinção.

#### **5.1. Determinação da simetria**

Para se determinar a simetria do defeito onde a transição tem origem, realizaram-se experiências de Abs sob compressão uniaxial à temperatura de 80 K.

### 5.1.1. Absorção sob compressão uniaxial

Exceptuando o equipamento específico necessário à compressão uniaxial, que se passa a descrever, a montagem experimental utilizada foi idêntica á descrita na Figura 4.5 pelo que se vão manter, ao longo desta descrição, os rótulos numéricos aí legendados.

A amostra foi colocada, entre dois êmbolos de aço carbonado, numa célula própria acoplada a uma prensa hidráulica manual. Esta célula estava dentro de um crióstato (3) onde por contacto térmico entre esta e um reservatório de azoto líquido, se conseguia uma temperatura estável de cerca de 80 K.

Afim de garantir que a amostra se mantinha fixa na sua posição e evitar possíveis tensões de cisalhamento, as faces dos êmbolos em contacto com a aquela, eram revestidas, em cada sessão experimental, com folha de alumínio.

Foi utilizado um polarizador linear (4) à entrada do monocromador permitindo registar espectros com polarização paralela e perpendicular à tensão aplicada.

### 5.1.2. Resultados e discussão

Após a amostra ter sido iluminada tempo suficiente, para se garantir que o centro 2.242 eV fosse povoado antes do início da experiência, aplicaram-se tensões uniaxiais, nas amostras H929 e H931 segundo as três direcções de simetria principais do cristal – [001], [110] e [111]. Na Figura 5.1 mostram-se os espectros medidos para cada uma destas direcções segundo a direcção paralela ( $\pi$ ) e perpendicular ( $\sigma$ ) à tensão aplicada. Para compressões segundo [110] existem duas direcções do campo eléctrico perpendiculares à compressão,  $\mathbf{E}//[001]$  e  $\mathbf{E}//[1\bar{1}0]$ . Espectros obtidos segundo estas polarizações serão identificados<sup>11</sup> por  $\sigma_{001}$  e  $\sigma_{1\bar{1}0}$ .

---

<sup>11</sup> Estas denominações serão utilizadas ao longo das próximas Secções/Capítulos.

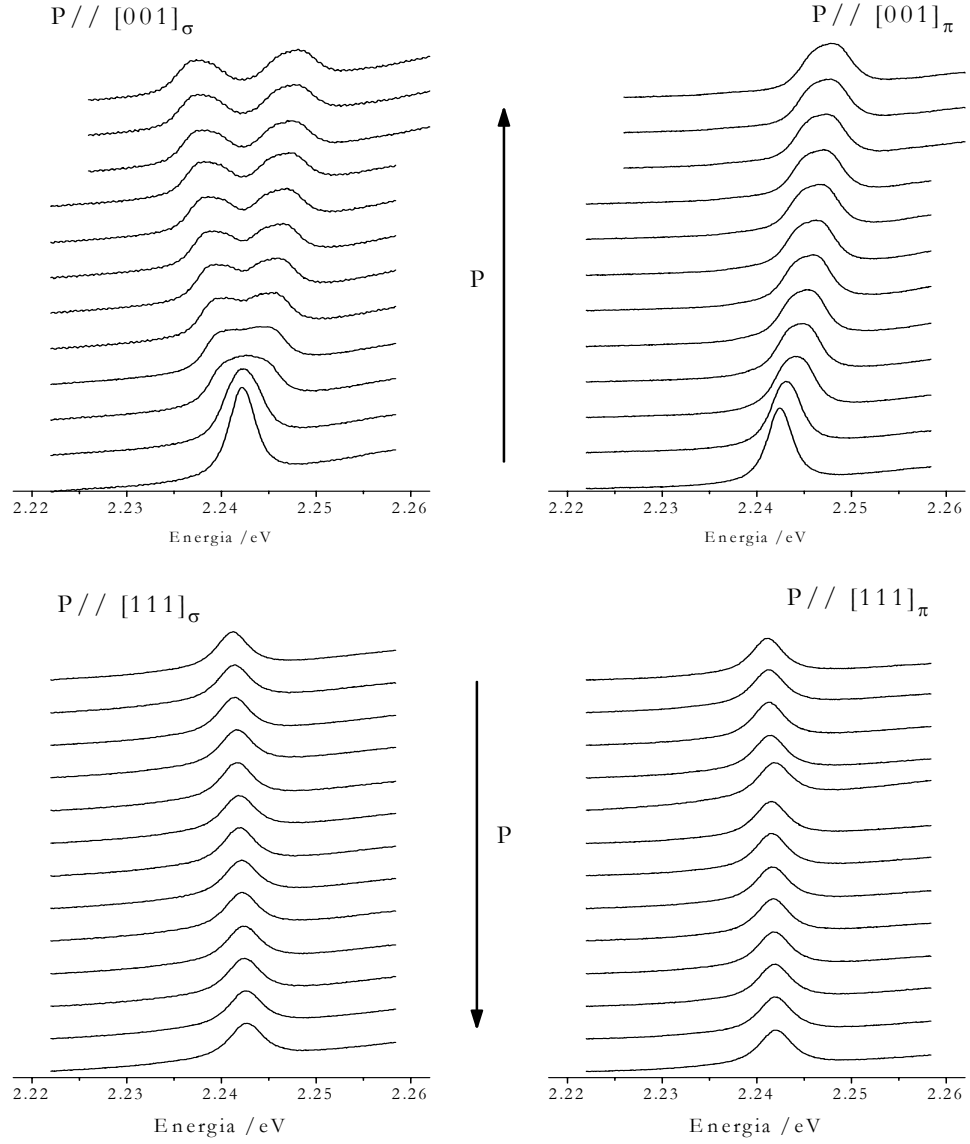


Figura 5.1: Espectros de Abs, nas amostras H929 e H931, da LZF do centro 2.242 eV sob compressão uniaxial  $P$  segundo as direcções [111] e [001]. Os espectros foram registados a 80 K com luz polarizada paralela ( $\pi$ ) e perpendicularmente ( $\sigma$ ) à compressão. O sentido das setas indica o aumento da tensão (continua).

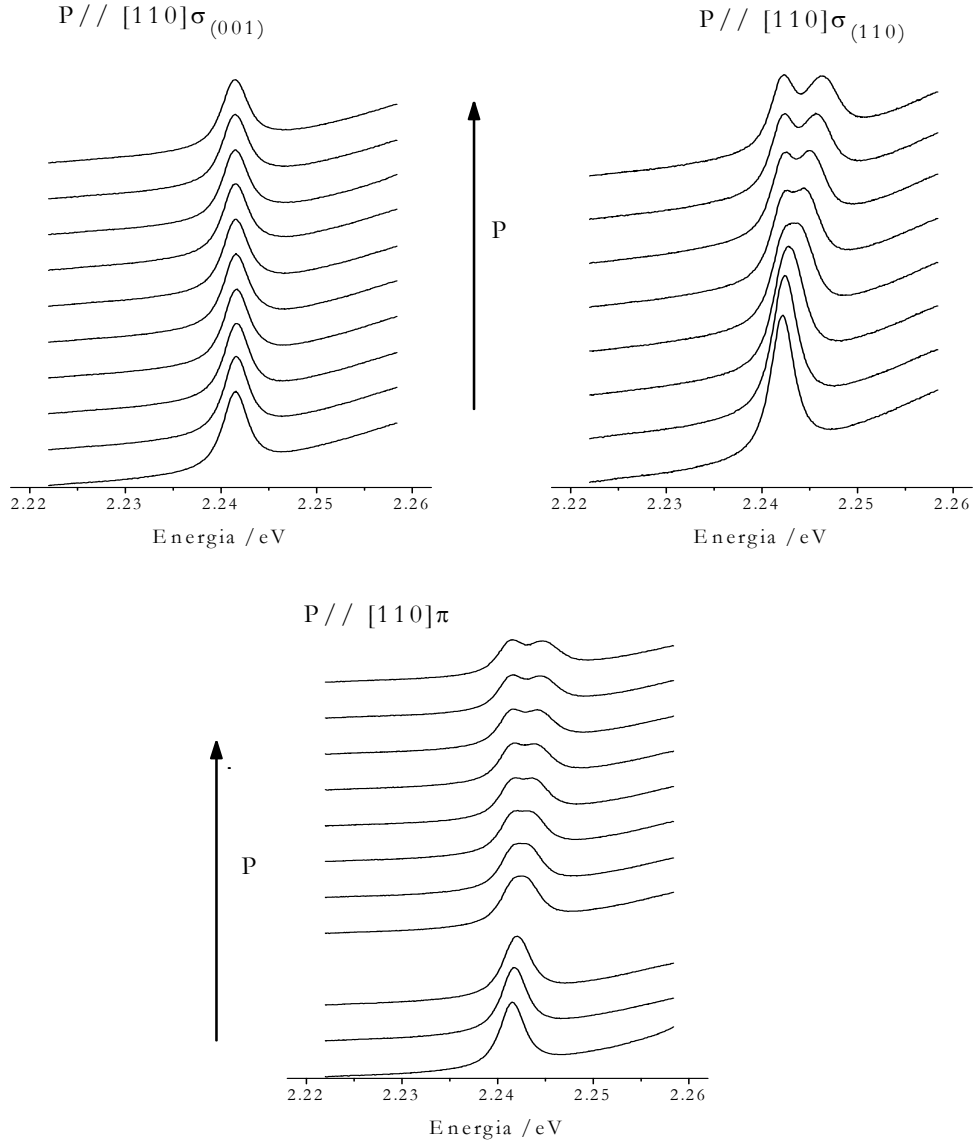


Figura 5.1 (continuação): Espectros de Abs da LZF do centro 2.242 eV sob compressão uniaxial  $P$  segundo a direcção  $[110]$ . Os espectros foram registados a 80 K com luz polarizada paralela ( $\pi$ ) e perpendicularmente ( $\sigma_{001}$  e  $\sigma_{1\bar{1}0}$ ) à compressão. O sentido das setas indica o aumento da tensão.



O comportamento da LZF sob compressão uniaxial indica claramente que, quando a amostra é comprimida nas direcções [001] e [110], esta se desdobra em duas componentes observadas nas polarizações  $\sigma$  (no segundo caso apenas em  $\sigma_{1\bar{1}0}$ ). Para todas as outras polarizações e para P// [111] apenas se observa um desvio da LZF relativamente à pressão zero. Este desvio é pequeno em ambas as polarizações, particularmente para a direcção [111].

Compararam-se os resultados da Figura 5.1 com os padrões de desdobramentos esperados para um defeito anisotrópico num meio cristalino cúbico, sujeito a tensões uniaxiais segundo os três eixos de simetria principais [62]. Verificou-se que o número, a intensidade e a polarização das várias componentes observadas eram idênticas às que caracterizam uma transição por dipolo eléctrico, entre estados electrónicos que se transformam como  $A_1$  e  $B_1$  (ou  $A_2$  e  $B_2$ ), num defeito de simetria rômbica I.

No diamante, um centro rômbico I pertence ao grupo pontual  $C_{2v}$  com o eixo de simetria  $C_2$  ao longo de uma das seis direcções  $\langle 001 \rangle$  possíveis. Seja uma destas direcções – definida em termos das coordenadas locais X, Y, Z –  $X=[110]$ ,  $Y=[\bar{1}10]$  e  $Z=[001]$ . Para pequenos deslocamentos, a perturbação  $\delta E$  devida à compressão é directamente proporcional às componentes  $S_{\alpha\beta}$  do tensor das compressões em cada centro.

$$\delta E = \sum_{\alpha\beta} C_{\alpha\beta} S_{\alpha\beta} \quad ; \alpha, \beta = X, Y, Z \quad (5.1)$$

Os  $C_{\alpha\beta}$  são operadores electrónicos que se transformam como as representações irredutíveis do grupo pontual  $C_{2v}$ . Este apenas possui representações unidimensionais pelo que, para estados não degenerados, somente os operadores electrónicos que se transformem como a representação totalmente simétrica no grupo pontual do defeito, perturbam os estados electrónicos participantes. A expressão anterior para a perturbação pode então ser simplificada para

$$\delta E = C_{XX} S_{XX} + C_{YY} S_{YY} + C_{ZZ} S_{ZZ} \quad (5.2)$$

Experimentalmente, o desvio observado corresponde à diferença entre os desvios sofridos pelos estados excitado e fundamental da transição. Expressando a grandeza da perturbação em termos dos parâmetros de Kaplyanskii [62] pode-se calcular, para cada uma das orientações possíveis do centro, o desvio em energia da LZF. Para a orientação atrás definida obtém-se:

$$\begin{aligned}
k_1 &= \langle e | C_{ZZ} | e \rangle - \langle f | C_{ZZ} | f \rangle \\
k_2 &= \frac{\langle e | C_{XX} + C_{YY} | e \rangle - \langle f | C_{XX} + C_{YY} | f \rangle}{2} \\
k_3 &= \frac{\langle e | C_{XX} - C_{YY} | e \rangle - \langle f | C_{XX} - C_{YY} | f \rangle}{2}
\end{aligned} \tag{5.3}$$

onde  $|e\rangle$  e  $|f\rangle$  significam respectivamente o estado excitado e fundamental.

Uma transição por dipolo eléctrico num centro rômico I, pode ser induzida por dipolos segundo as direcções X ou Y (na notação anteriormente definida). O padrão de desdobramento observado, é semelhante ao esperado quando a transição ocorre por dipolos segundo X e neste caso, dá-se entre estados que se transformam como as representações irreduzíveis ( $A_1 \leftrightarrow B_1$ ) ou ( $A_2 \leftrightarrow B_2$ ) do grupo pontual  $C_{2v}$ . Como as experiências de compressão uniaxial não permitem distinguir entre as duas situações vai-se assumir a primeira. Para esta, o modelo prevê que a LZF se desdobre em duas ou três componentes, consoante a compressão seja aplicada segundo [001] e [111], ou segundo [110], respectivamente. As taxas de desvio e respectivas probabilidades de transição, previstas para cada uma das componentes pelo modelo descrito, são apresentadas na Tabela 5.1.

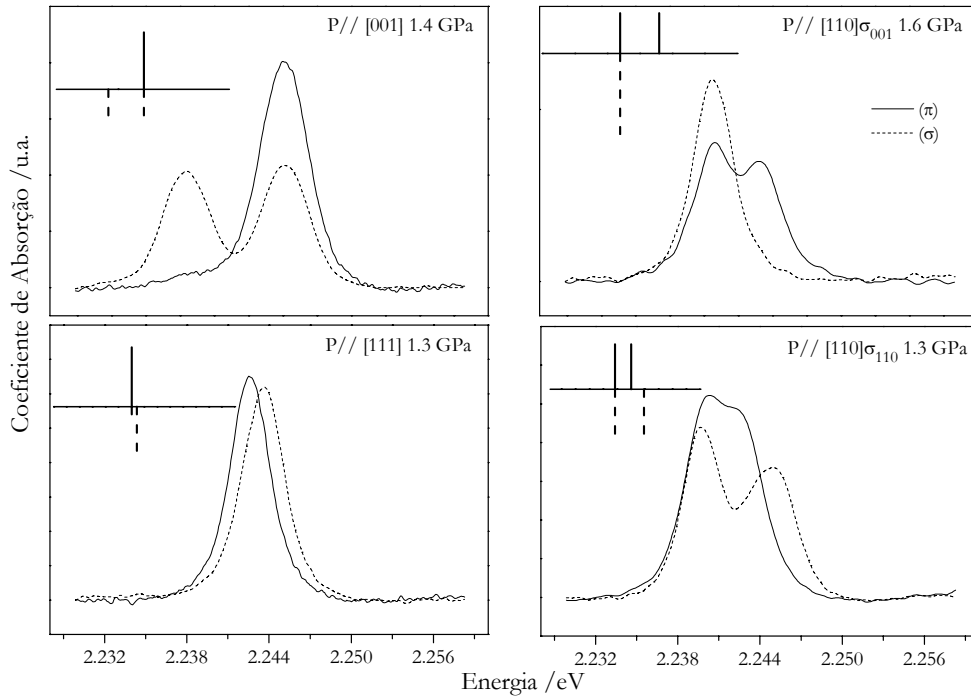


Figura 5.2: Comparação entre os espectros experimentais, obtidos a 80 K para as diferentes direcções de compressão/polarização, com as respectivas previsões teóricas do modelo utilizado (em inserção).

Na Figura 5.2 mostram-se os espectros experimentais, medidos para compressões elevadas (1.3-1.6 GPa, consoante a direcção de compressão). Em inserção mostra-se a previsão do modelo descrito, em que o tamanho das barras verticais é proporcional à intensidade prevista. O posicionamento horizontal destas barras não está à escala.

Direcção de Compressão	Taxa de desvio	Intensidades relativas			
		Calc.		Exp.	
		E//P	E $\perp$ P	E//P	E $\perp$ P
001	k <sub>1</sub>	0	1	0.0	1.0
	k <sub>2</sub>	2	1	2.0	1.0
111	(k <sub>1</sub> +2k <sub>2</sub> -2k <sub>3</sub> )/3	4	1	4.0	<i>nr</i>
	(k <sub>1</sub> +2k <sub>2</sub> +2k <sub>3</sub> )/3	0	3	0.0	<i>nr</i>
110	k <sub>2</sub> +k <sub>3</sub>	1	0 : 0	1.1	0.0 : 0.0
	k <sub>2</sub> -k <sub>3</sub>	0	0 : 1	0.0	0.0 : 1.1
	(k <sub>1</sub> +k <sub>2</sub> )/2	1	2 : 1	0.9	2.0 : 0.9

Tabela 5.1: Taxas de desvio e respectivas intensidades relativas, das componentes do desdobramento da LZF do centro 2.242 eV. Os valores (Calc.) foram calculados segundo o modelo descrito no texto. Os valores experimentais (Exp.) reflectem a intensidade integrada das várias componentes (“*nr*” significa que não foi possível resolver experimentalmente as várias componentes da linha). Para compressões segundo [110] as polarizações são apresentadas no formato  $\mathbf{E} // [\mathbf{001}] : \mathbf{E} // [\mathbf{1\bar{1}0}]$ .

Para se comparar os dados experimentais com as previsões teóricas do modelo reconstruíram-se os espectros experimentais, para cada valor de pressão aplicada, com funções de Voigt. Para cada direcção de compressão/polarização foram utilizadas tantas funções quantas as componentes que o modelo previa. Obrigou-se a que as larguras das diversas componentes fossem idênticas e subtraiu-se a cada espectro uma linha de base rectilínea. Pelo método dos mínimos quadrados obtiveram-se os parâmetros que permitiam caracterizar cada uma das componentes observadas: energia do máximo, intensidade e largura a meia altura.

As taxas de desvio para cada direcção de compressão foram obtidas ajustando a variação da energia das diferentes componentes dos desdobramentos observados, a funções lineares da tensão. Neste ajuste apenas se consideraram os valores experimentais até 1 GPa inclusive (regime de baixas compressões onde  $\Delta V/V \sim 10^{-3}$ ). Comparando o declive assim obtido com as

expressões da segunda coluna da Tabela 5.1 obteve-se, pelo método dos mínimos quadrados, as seguintes taxas de desvio:

$$\begin{aligned} k_1 &= -2.7 \text{ meV / GPa} \\ k_2 &= +2.7 \text{ meV / GPa} \\ k_3 &= -0.63 \text{ meV / GPa.} \end{aligned} \tag{5.4}$$

Na Figura 5.3 apresenta-se a comparação entre os resultados experimentais e os cálculos resultantes da substituição destes valores nas equações da segunda coluna da Tabela 5.1.

Para as direcções de compressão segundo  $[001]$  e  $[110]\sigma_{001}$  o número de componentes observadas é perfeitamente descrito pelo modelo considerado, em toda a gama de valores de pressão aplicada.

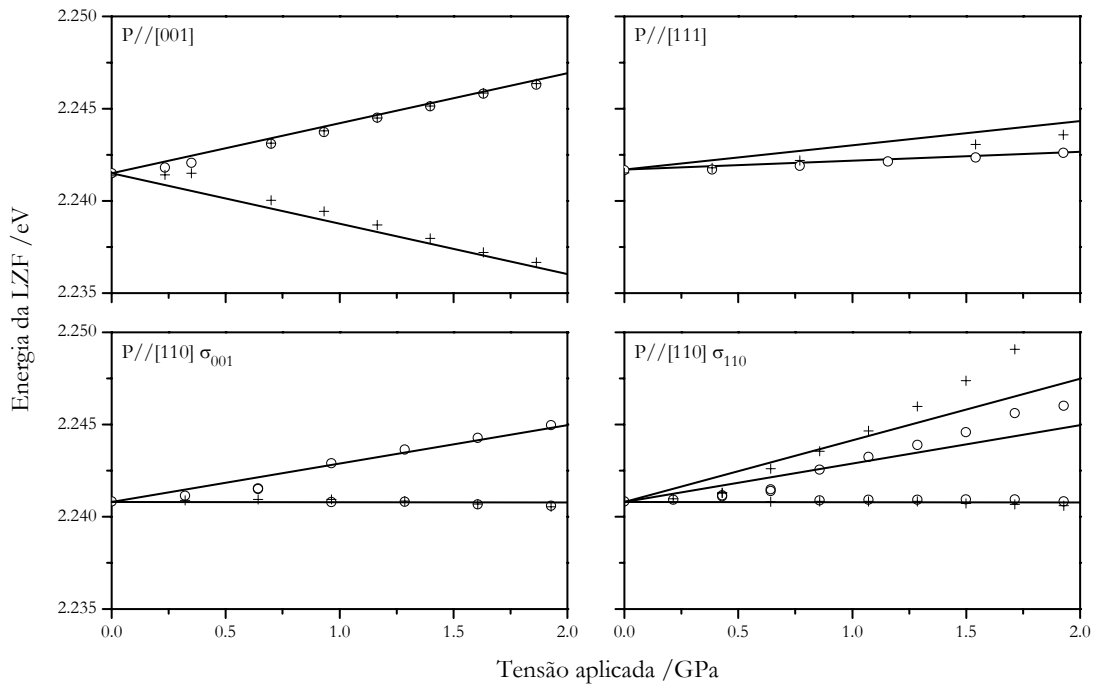


Figura 5.3: Comparação entre os valores obtidos experimentalmente e os calculados (linhas a cheio), da posição em energia da LZF do centro 2.242 eV, para cada direcção de compressão e respectiva polarização. Os círculos  $\circ$  e as cruzes  $+$  identificam respectivamente os valores experimentais para as polarizações paralela ( $\pi$ ) e perpendicular ( $\sigma$ ) à direcção de compressão.

No caso da direcção  $[111]$  o modelo prevê que a LZF se desdobre em duas componentes para a polarização  $\sigma$ , com intensidades na razão de 3:1, e em uma única componente para a polarização  $\pi$ . No entanto, os dados experimentais apenas permitem identificar claramente uma componente segundo  $\sigma$  e outra segundo  $\pi$ . Este facto pode ser

explicado quando as duas componentes têm energias muito próximas, pois torna-se difícil resolvê-las experimentalmente. Sobretudo quando as suas intensidades são bastante diferentes e as larguras não são suficientemente estreitas para se conseguir observar o efeito da componente de menor intensidade.

Na direcção  $[110]\sigma_{1\bar{1}0}$ , o número de componentes e respectivas intensidades previstas e observadas é idêntico. Para valores de pressão acima de 1.2 GPa as duas componentes de maior energia exibem comportamento não linear. Este comportamento poderá indiciar interações com um estado electrónico vizinho. Contudo, experimentalmente não se observou o aparecimento de nenhuma transição induzida pela tensão e a intensidade total da LZF manteve-se constante (dentro da incerteza experimental) até cerca de 2 GPa.

Explicados estes pequenos desfasamentos entre os dados experimentais e o modelo de ajuste, pode-se afirmar que o centro com LZF a 2.242 eV apresenta as características esperadas para uma transição entre estados electrónicos, que se transformam como  $A_1$  e  $B_1$ , com origem num defeito cuja estrutura possui simetria rômbrica I.

A dureza  $s$  de um centro, entendida como a variação da grandeza do desdobramento  $\Delta h\nu_{\text{LZF}}$  em energia da respectiva LZF (por unidade de pressão aplicada), pode ser expressa por [217]:

$$s = \frac{\max\{\Delta h\nu_{\text{LZF}}\}}{P \cdot h\nu_{\text{LZF}}^{P=0}} \text{ Pa}^{-1} \quad (5.5)$$

Este desdobramento relativo, depende da deformação relativa das orbitais electrónicas degeneradas por orientação, as quais dependem das alterações locais, devidas à presença do defeito, nas constantes elásticas da rede hospedeira. É assim possível obter alguma informação, ainda que qualitativa, sobre a estrutura molecular do defeito. Para o centro em estudo obteve-se o valor de  $s=1.2 \text{ Pa}^{-1}$ .

## 5.2. Propriedades vibrónicas

Juntamente com a LZF deste centro é observada, para valores de energia superiores, uma linha mais larga situada a 55 meV, cujo comportamento sob recozimento lhe é semelhante, tendo sido por isso associada a uma réplica vibrónica [195, 43].

Com o objectivo de definir a estrutura da banda vibrónica do centro estudou-se o comportamento desta em várias amostras e em várias fases do recozimento. Nas amostras H931 e H929, recozidas a 1600 °C, o fonão está misturado com vários outros sinais de Abs, pelo que se torna difícil determinar a sua forma. No entanto em amostras recozidas a 1900 °C o espectro de Abs nesta zona é menos intrincado e o centro ainda existe com intensidade suficiente para se verificar que a área integrada da transição a 2.297 eV (primeiro fonão) correlaciona com a intensidade da LZF. Foi assim possível determinar experimentalmente o valor do factor de Huang-Rhys como  $S_{HR}=0.9$ , definido como a razão entre as intensidades do primeiro fonão e da LZF, a baixa temperatura.

Assumindo que a interacção dominante, entre os electrões do defeito e as vibrações da rede, é linear nas coordenadas de vibração, a banda vibrónica pode ser estimada com base na probabilidade de emissão de um fonão com energia  $\hbar\omega$ . Como se verificou na secção anterior a transição ocorre entre estados electrónicos não degenerados, logo apenas existirá acoplamento a modos de vibração totalmente simétricos [218]. Assim, a baixas temperaturas ( $k_B T \ll \hbar\omega$ ) é possível utilizar a teoria descrita na Sec. 2.3 para reconstruir o espectro vibracional, sabendo o valor  $S_{HR}$  e a forma do primeiro fonão. A Figura 5.4 mostra esta reconstrução, onde a forma do fonão (exibida na inserção) foi obtida por tentativa e erro, comparando o resultado da mesma com o espectro experimental, tal que  $S_{HR}$  fosse idêntico ao obtido experimentalmente. O melhor resultado foi alcançado utilizando um fonão constituído unicamente por uma forma gaussiana centrada a 55 meV da LZF com 8 meV de largura a meia altura, idêntico ao observado experimentalmente.

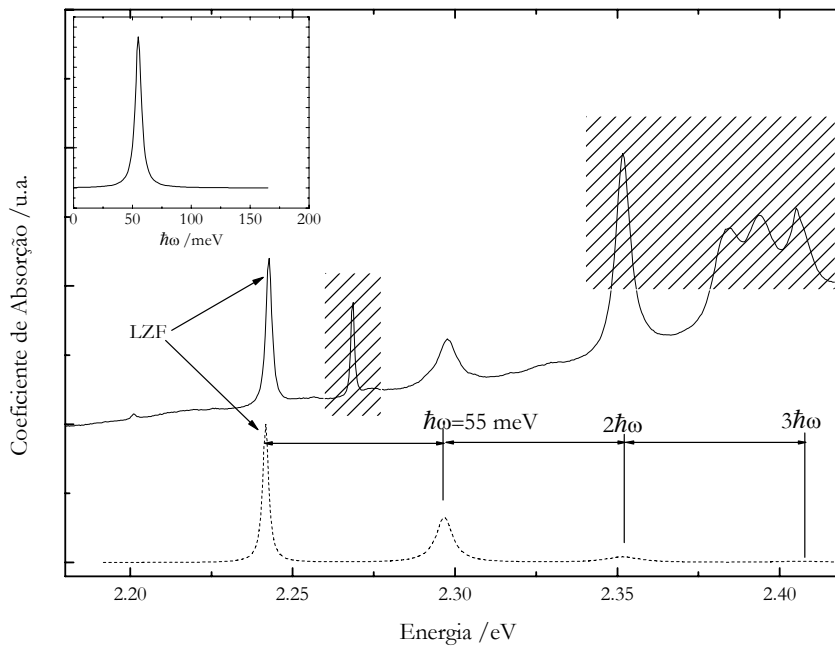


Figura 5.4: Comparação entre a reconstrução (linha a tracejado) da banda vibrónica do centro com LZF a 2.242 eV e o espectro experimental (linha a cheio) medido a 16K após recozimento a 1900 °C na amostra H1904A. Em inserção mostra-se a distribuição de modos de vibração utilizada na reconstrução.

Com o aumento da temperatura de observação, os estados iniciais de energia elevada também são povoados, aumentando a probabilidade de existirem transições com emissão ou absorção de fonões. Como na ausência de interações exteriores a intensidade total da banda se mantém constante, vai diminuir a probabilidade de existência de transições que não envolvam fonões. Ou seja, a intensidade da LZF deverá diminuir. Por outro lado, se nos estados iniciais e excitados da transição os quantas de vibração forem diferentes, as energias onde as várias transições ( $0 \leftrightarrow 0$ ,  $1 \leftrightarrow 1$ , ...) puramente electrónicas ocorrem são diferentes. Esta dispersão das energias vai provocar o alargamento e deslocamento da LZF. Espera-se assim observar alterações mais ou menos significativas no espectro quando é aumentada a temperatura de observação.

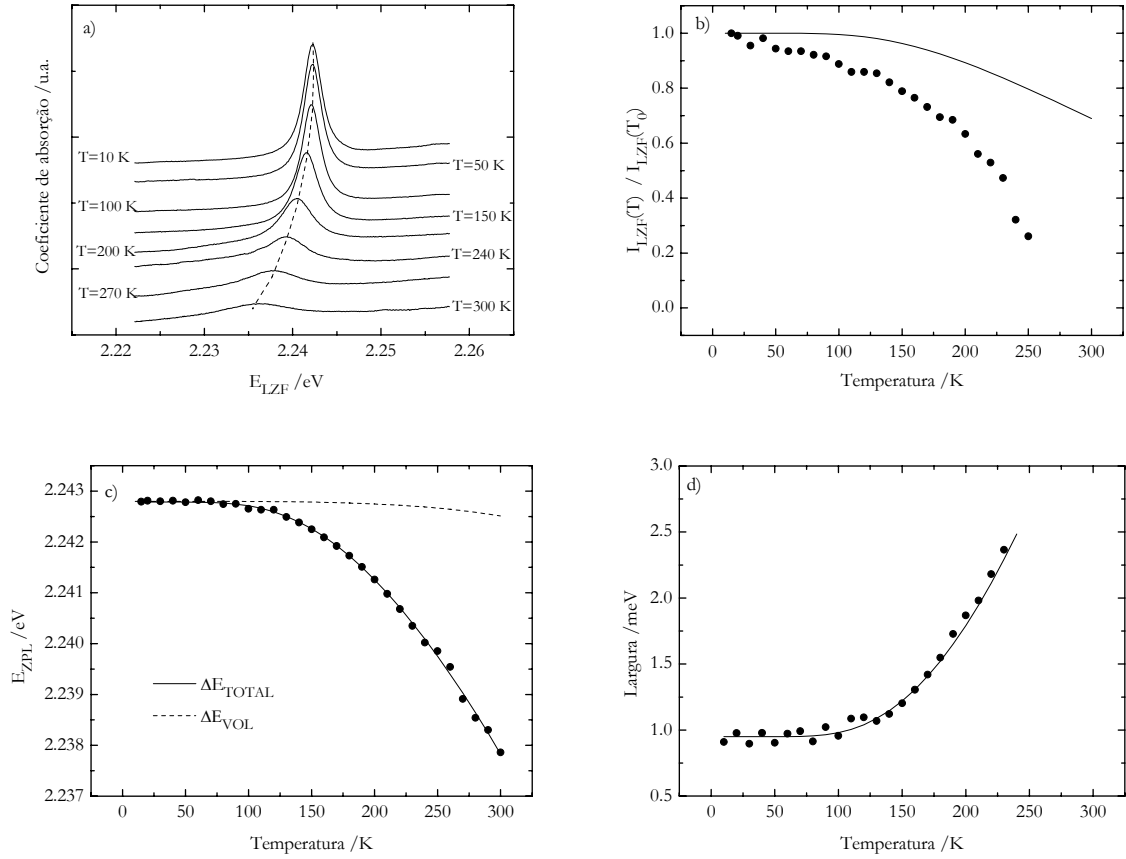


Figura 5.5: Dependência com a temperatura da LZF a 2.242 eV. a) Espectros obtidos a diversas temperaturas; b) intensidade integrada,  $I_{LZF}$ ; (c) energia  $E_{LZF}$  e d) largura lorentziana. Os círculos representam dados experimentais e as linhas a cheio descrevem o modelo utilizado, cujos detalhes se dão no texto. A linha a tracejado representa em a) uma ajuda visual e em c) o desvio da posição da LZF esperado devido à expansão volumétrica da rede  $\Delta E_{VOL}$ .

A Figura 5.5 mostra os espectros obtidos a algumas temperaturas e as variações observadas na intensidade integrada, energia e componente lorentziana [58] da largura a meia altura da LZF.

Observa-se que a largura da linha aumenta, tal como esperado, ao mesmo tempo que a posição do máximo se desloca no sentido das menores energias, em conformidade com o habitualmente observado em centros devidos a defeitos pontuais em diamante. Para explicar estas observações é necessário introduzir termos quadráticos na expansão do potencial de acoplamento. Considerando que a aproximação de Maradudin é válida (ver Sec. 2.4.3) podem-se utilizar as expressões (2.41) e (2.42) para descrever estas observações, caracterizando o primeiro fonão pela densidade de estados usada na reconstrução da Figura 5.4. Como se pode



verificar da comparação entre os dados experimentais e a aplicação das equações referidas os primeiros são correctamente descritos pelo modelo, para todas as temperaturas consideradas (curvas a cheiro da Figura 5.5 (c) e (d)).

Experimentalmente observa-se que a intensidade da LZF diminui com o aumento da temperatura. Em termos do modelo do acoplamento linear a variação é descrita pela Eq. (2.40). No entanto, na Figura 5.5 (b) verifica-se que a intensidade da LZF decresce muito mais rapidamente do que o previsto pelo modelo.

A forma do fonão utilizado, assim como o valor de  $S_{HR}$ , permitem reproduzir correctamente as variações da largura e posição em energia da LZF, com o aumento da temperatura. Logo, é razoável supor que representam todos os modos de vibração do defeito. Então, como explicar a nítida discrepância entre o modelo utilizado e a diminuição da intensidade da LZF observada experimentalmente?

Na aproximação do acoplamento linear forte a um único modo – ou a vários modos fracos independentes, que é equivalente, como se mostrou na Sec. 2.3 – a intensidade da LZF (a várias temperaturas) depende: da frequência de vibração do modo responsável pelo acoplamento vibrónico; da grandeza deste acoplamento, traduzido por  $S_{HR}$  (obtido por comparação da intensidade do primeiro fonão com a intensidade da LZF em espectros obtidos a baixa temperatura); e da população dos vários estados vibracionais em cada temperatura, ou seja da distribuição de Bose-Einstein. O cálculo é pois efectuado sem parâmetros ajustáveis presumindo apenas que a interacção electrão-rede é consumada por um único modo de vibração – ou vários modos independentes.

Aproximar a distribuição de modos de vibração considerando apenas o modo mais intenso é aqui justificada devido à forma do fonão descrita anteriormente e que tão bem descreve a variação da energia e da largura da LZF – Figura 5.5 (c) e (d).

Também o factor de HR utilizado deverá estar correcto pois além de ter sido obtido a partir da análise de várias amostras, em diferentes fases de recozimento, outros estudos do mesmo centro [193 e 43] reportam valores semelhantes. Acresce que, simulando dentro do modelo do acoplamento linear a um único modo, o comportamento da intensidade da LZF, mas permitindo variar  $S_{HR}$ , os dados experimentais da Figura 5.5 (c) apenas são aproximados com um valor de  $S_{HR}$  superior a 2.5. Um valor desta grandeza implicaria um forte acoplamento vibrónico e a forma da banda seria completamente diferente da observada experimentalmente.

Parece então seguro deduzir que a diminuição de intensidade da LZF não é, pelo menos unicamente, devida ao acoplamento entre os modos de vibração da rede e os electrões do defeito, descrito pelo modelo do acoplamento vibrónico linear.

Se existir algum processo que despoe o estado fundamental com o aumentar da temperatura, a intensidade total da banda não se mantém constante e  $I_{\text{LZF}}(T)/I_{\text{LZF}}(T_0)$  deixa de ser uma boa representação da variação fracional da intensidade integrada da LZF, utilizada na Figura 5.5 (b).

Para verificar esta hipótese realizaram-se novas experiências de variação da temperatura, nas mesmas condições da primeira, e obtiveram-se espectros estendidos de forma a incluir a zona de existência de vários fonões. O objectivo foi poder determinar experimentalmente a intensidade de toda a banda, em função da temperatura, para comparar com o modelo. No entanto, devido à sobreposição com outras linhas do espectro, não foi possível caracterizar a totalidade da banda vibrónica (ver Figura 5.4) ficando reduzidos em termos experimentais às medidas da intensidade da LZF e do primeiro fonão. Esta mistura de sinais existiu igualmente, ainda que em menor grau, na zona do primeiro fonão a temperaturas acima dos 200 K, motivo pelo qual estes resultados experimentais devem ser analisados com algumas reservas.

Pode-se ultrapassar esta limitação assumindo que a intensidade total da banda é igual, a cada temperatura, às somas das intensidades integradas da LZF e do primeiro fonão. Dado o baixo valor de  $S_{\text{HR}}$ , esta aproximação é razoável já que

$$\frac{I_0 + I_1}{\sum_p I_p} = (1 + S)e^{-S} = 0.77 \quad \text{onde} \quad I_n = \int W_n(\omega) d\omega \quad (5.6)$$

Na Figura 5.6 (a) mostra-se a comparação entre a intensidade integrada da LZF ( $I_0$ ) normalizada a  $I_0 + I_1$ , com a curva obtida usando o modelo do acoplamento linear descrito anteriormente (Eq. (2.39)), onde se utilizou a distribuição de modos e o  $S_{\text{HR}}$  usado na reconstrução da Figura 5.4 e na descrição da variação com temperatura da Figura 5.5 (c) e (d).

Em alternativa pode-se comparar a razão de  $I_0/I_1$ , a cada temperatura, sabendo que, da Eq. (2.38)

$$\frac{I_0}{I_1} = \frac{1}{\int W_1[2n(\omega) + 1] d\omega} \quad (5.7)$$

Na Figura 5.6 (b) mostra-se a comparação entre as razões destas intensidades medidas a várias temperaturas e as calculadas, considerando o modelo do acoplamento linear a modos

totalmente independentes. A desvantagem deste método está essencialmente ligada ao erro associado á medida de  $I_1$ , que aumenta significativamente com o aumento da temperatura.

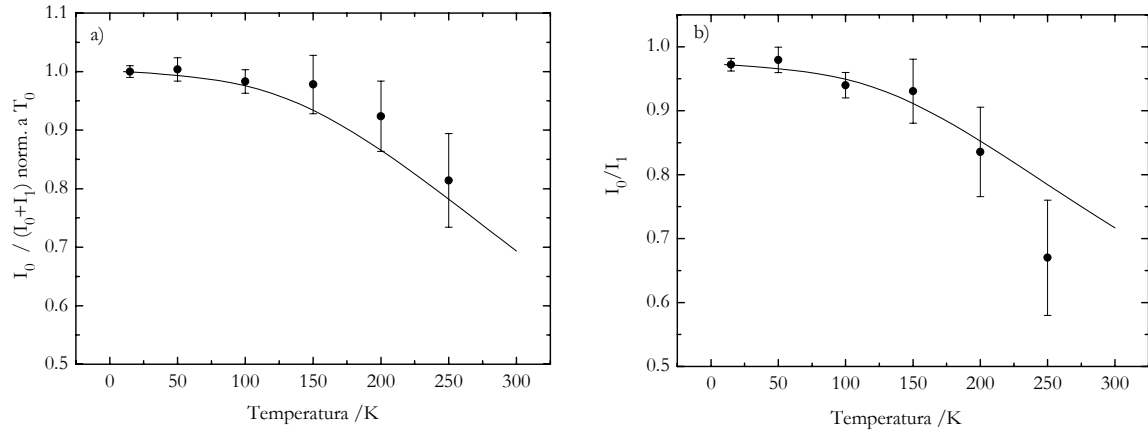


Figura 5.6: Estudo da dependência com a temperatura, da intensidade do centro 2.242 eV. Os círculos representam dados experimentais e as linha os modelos descritos no texto. Em a) os resultados estão normalizados ao valor para a temperatura mais baixa.

Em qualquer dos casos, parece seguro afirmar que o modelo do acoplamento vibrónico, o fonão e o  $S_{\text{HR}}$  utilizados descrevem correctamente os resultados experimentais. Neste contexto a forte diminuição de intensidade observada na Figura 5.5 (b) só em parte é devida ao acoplamento vibrónico. À partida para este trabalho não se esperava observar o “annealing”<sup>12</sup> do centro, nesta gama de temperaturas, pois trabalhos anteriores sugeriam que o centro seria estável<sup>13</sup> até 570 K [193]. Sabe-se agora, que nos diamantes aqui utilizados, tal não é correcto. Numa tentativa de esclarecer este facto e identificar qual o processo de despovoamento envolvido, foi-se estudar a dinâmica de criação e extinção do centro.

<sup>12</sup> Utiliza-se aqui o termo “annealing” com o significado original do ingles, isto é, um processo que conduz à extinção de um defeito (ou redução do seu número), no sentido de atingir o equilíbrio termodinâmico no cristal.

<sup>13</sup> Ver Figura 4 de [193].

### 5.3. Fotocromismo

Para se estudar a cinética de criação do centro analisou-se o comportamento do mesmo após iluminação, condição necessária para ser observado. Resultados preliminares mostraram que o centro era completamente extinto aquecendo a amostra a 350 °C. Durante todo o processo que antecedeu a obtenção dos espectros – aquecimento, transporte e montagem – a amostra foi mantida às escuras.

Os espectros foram obtidos num sistema *T64000* acoplado a um detector *CCD-SpectraView 2D* arrefecido por azoto (tudo da *Jobin Yvon*). Na configuração utilizada, registou-se o espectro numa gama de  $500\text{ cm}^{-1}$ , em torno do máximo da LZF, com uma resolução espectral de  $1\text{ cm}^{-1}$ . A amostra foi colocada na ponta fria de um crióstato de fluxo da *Oxford Instruments*, associado a um controlador de temperatura. O fluido criogénico utilizado foi azoto liquido, o que permitiu obter temperaturas na amostra entre 70 e 300K. O tempo de aquisição de cada espectro foi de 1s.

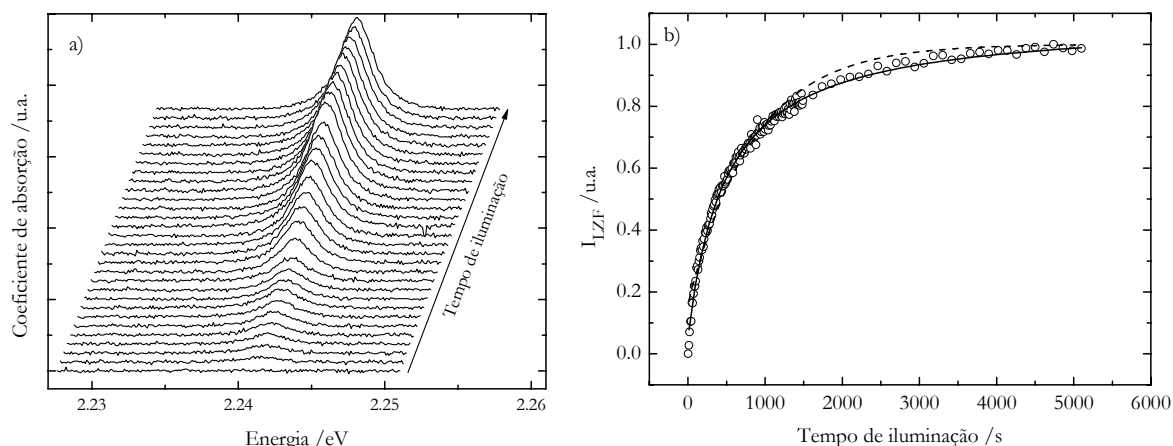


Figura 5.7: a) Espectros de Abs, obtidos a 80 K na zona da LZF do centro 2.242, em função do tempo de iluminação. Os espectros foram deslocados na vertical e na horizontal para uma leitura mais clara e o intervalo temporal entre dois espectros consecutivos não é constante; b) cinética de surgimento do centro 2.242. Os círculos denotam a área integrada da LZF e as linhas o ajuste dos dados experimentais aos modelos de uma reacção de primeira (linha a tracejado) e segunda ordem (linha a cheio).

A Figura 5.7 mostra os espectros de absorção registados em intervalos de tempo de 10 s, a partir do momento em que a amostra foi iluminada por uma lâmpada de tungsténio. O coeficiente de absorção foi calculado pela eq. (4.7). Na Figura 5.7 (b) mostra-se a variação da intensidade integrada da LZF ( $I_{LZF}$ ) em função do tempo de iluminação.

Em experiências de Abs a intensidade integrada da LZF é proporcional ao número de centros  $N$ , que contribuem para a banda observada, pelo que pode ser utilizada para medir a variação da concentração dos centros.

A cinética de um processo de “annealing”, ou seja a variação do número de centros  $N$  em função do tempo  $t$ , a ocorrer a uma determinada temperatura  $T$ , pode ser descrita por uma equação diferencial da forma

$$\left( \frac{dN}{dt} \right)_T = -KN^\beta \quad (5.8)$$

onde  $K$  é a taxa de recombinação a uma determinada temperatura e  $\beta$  é a ordem da reacção (1 para reacções de 1ª ordem e 2 para reacções de 2ª ordem).

Admitindo que a cinética de povoamento pode ser descrita por uma reacção de primeira ordem, característica, por exemplo, da difusão de um defeito aleatoriamente distribuído que é capturado por trapas, o numero de centros  $N(t)$  é dado, pela integração da equação anterior, com  $\beta=1$

$$\frac{N(t)}{N_\infty} = 1 - e^{-Kt} \quad (5.9)$$

onde  $N_\infty$  é o número de centros quando  $t \rightarrow \infty$ .

Na Figura 5.7 (b) mostra-se o melhor ajuste deste modelo (linha tracejada), obtido pelo método dos mínimos desvios quadrados, aos dados experimentais. Como se pode observar, o modelo não descreve correctamente os resultados. Admitindo então o modelo de uma reacção de segunda ordem, como a que descreve por exemplo, a recombinação directa de dois defeitos distribuídos aleatoriamente pelo cristal, o número de centros é dado pela integração da Eq. (5.8) com  $\beta=2$

$$N(t) = N_0 - \frac{1}{1/N_0 + Kt} \quad (5.10)$$

Utilizando este modelo é possível obter um bom ajuste aos resultados experimentais conforme se ilustra (linha a cheio) na Figura 5.7 (b) sendo  $K=(1.18 \pm 0.02) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ .

Resultados anteriores mostraram que era possível extinguir o centro, aquecendo o diamante a temperaturas da ordem dos 600 K com uma energia de activação de  $(0.8 \pm 0.1)$  eV [193]. Contudo, os resultados aqui apresentados da variação da intensidade do centro com o aumento da temperatura, sugerem que o centro se extingue a temperaturas mais baixas e consequentemente com uma energia de activação inferior à relatada.

Para esclarecer o comportamento do centro em função da temperatura de “annealing”, efectuaram-se recozimentos isócronos e isotérmicos na gama de temperaturas entre 70 e 650 K.

Para temperaturas de recozimento inferiores à temperatura ambiente a amostra foi mantida às escuras dentro do crióstato. Após cada ciclo de aquecimento, a amostra era arrefecida rapidamente a 70 K e registava-se o espectro de Abs. Para temperaturas superiores à temperatura ambiente, entre 50 e 400 °C, foi utilizado um forno tubular da *Termolab*, cuja temperatura no interior era monitorizada por um termopar tipo S de  $(Pt_{0.09}Rh_{0.01})-Pt_{0.9}$ , colocado junto à amostra, acoplado a um controlador *Onron* modelo *E5EK*.

Para evitar a grafitação da superfície da amostra durante o aquecimento, teve-se o cuidado de a limpar previamente, por imersão durante 5 min, numa mistura de ácidos (nítrico, sulfúrico e perclórico na relação 3:1:1) à temperatura de ebulição. Durante o recozimento a amostra foi mantida em atmosfera de Árgon.

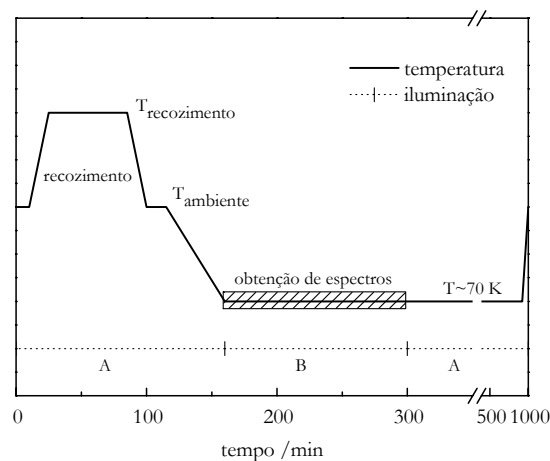


Figura 5.8: Ciclo de aquecimento/medida utilizado nos tratamentos térmicos de baixa temperatura (70-650K) da amostra H931. A: amostra às escuras; B: amostra iluminada.

Durante os ciclos de aquecimento as amostras eram mantidas no escuro até ao início da experiência seguinte. Imediatamente após cada ciclo, eram colocadas à temperatura de medida (70K) e os espectros registrados, conforme se ilustra na figura anterior. Em todas as experiências o tempo de recozimento foi de 60 minutos.

Na Figura 5.9 apresenta-se a variação da intensidade integrada da LZF medida em função da temperatura de recozimento. Todos os espectros foram registados após 10 s de iluminação com a lâmpada de tungsténio. Este atraso, em detrimento do registo do espectro imediatamente após a iluminação, foi a solução encontrada para se poder ter um sinal mensurável da absorção.

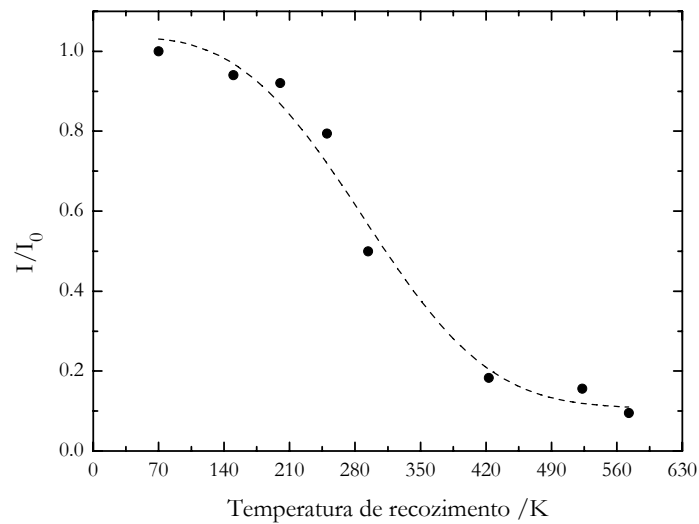


Figura 5.9: Recozimento isócrono do centro 2.242 eV. Os círculos representam a absorção integrada da LZF, medida a 70 K, imediatamente após cada ciclo de recozimento. A linha é apenas uma ajuda visual.

A observação mais imediata é de que, como se esperava em virtude dos resultados da Sec. 5.2, a intensidade do centro diminui rapidamente com a temperatura de recozimento, sendo que à temperatura ambiente já se reduziu a menos de metade.

A cada temperatura  $T$  o número  $N$  de centros presentes, num dado instante  $t$ , é dado por

$$\left( \frac{dN}{dt} \right)_T = -K_0 \exp\left( -\frac{E}{k_B T} \right) \times f(N) \quad (5.11)$$

onde  $f(N)$  é uma função, independente de  $T$ , que aumente monotonamente com  $N$  e  $E$  é a energia de activação do processo.

No caso do “annealing” isócrono pode-se assumir que a temperatura varia linearmente com o tempo,  $T = at + T_0$  pelo que a equação anterior toma a forma:

$$\frac{dN}{f(N)} = -\frac{K_0}{a} \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) dT \quad (5.12)$$

onde  $T_0$  é a temperatura à qual é efectuada a medida de  $N$  e  $a$  é a razão de aumento da temperatura de recozimento –  $a = \Delta T / \Delta t$ . Para se integrar esta equação é necessário conhecer  $f(N)$ , como este não é o caso, optou-se por utilizar  $f(N) = N$  ou  $f(N) = N^2$ . Integrando, obtém-se respectivamente:

$$\ln \frac{N}{N_0} = -K_0 \frac{T_0}{a} \left(\frac{T}{T_0}\right)^2 \times \exp\left(-\frac{T_0}{T}\right) \quad (5.13)$$

$$\frac{1}{N} = \frac{1}{N_0} + K_0 \frac{T_0}{a} \left(\frac{T}{T_0}\right)^2 \times \exp\left(-\frac{T_0}{T}\right) \quad (5.14)$$

Na Figura 5.10 mostra-se a comparação entre os resultados experimentais da variação da intensidade integrada da LZF, proporcional a  $N$ , e o melhor ajuste, obtido pelo método dos mínimos quadrados, aos modelos descritos pelas equações anteriores.

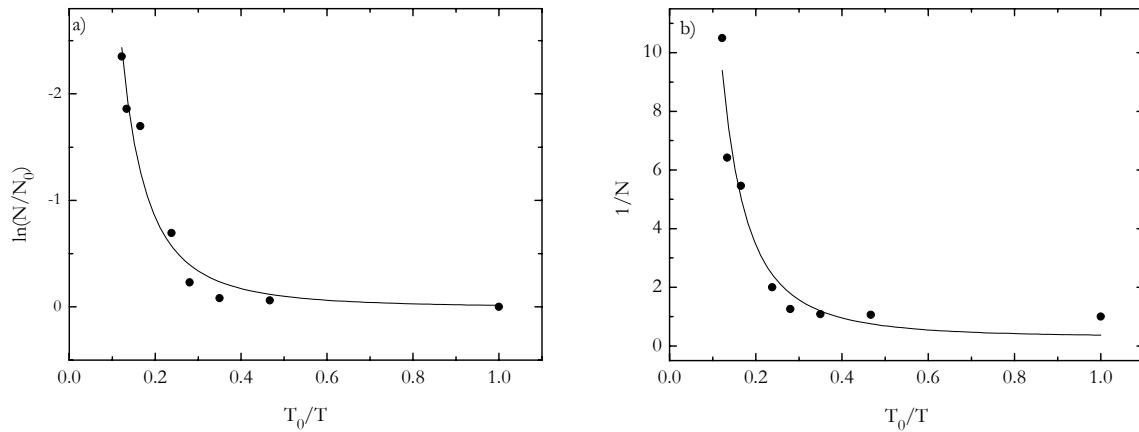


Figura 5.10: Comparação entre os resultados experimentais do “annealing” isócrono do centro e os modelos de uma reacção de primeira (a) e de segunda (b) ordem.

O ajuste aos dados experimentais de qualquer um dos modelos não permite distingui-los claramente. Ainda assim, o melhor ajuste é obtido para a curva característica do processo de



segunda ordem. Se definirmos a temperatura de activação deste processo,  $T_a$ , como aquela em que  $N/N_0 = e^{-1}$ , obtém-se  $T_a = 350 \pm 7$  K.

Contrariamente ao recozimento isócrono, o recozimento isotérmico tem a vantagem de permitir obter a energia de activação/extinção característica do processo subjacente sem se conhecer a cinética  $f(N)$  do mesmo.

Considerando a Eq. (5.11) para duas temperaturas diferentes, dividindo uma pela outra e calculando o logaritmo obtém-se uma expressão para o valor da energia característica do processo, independente de  $f(N)$  e de  $K_0$ :

$$E = k_B \frac{T_2 T_1}{T_2 - T_1} \ln \left[ \left( \frac{dN_{T_2}}{dt} \right)_{t_0} / \left( \frac{dN_{T_1}}{dt} \right)_{t_0} \right] \quad (5.15)$$

Experimentalmente é necessário medir a variação temporal da intensidade da LZF do centro, a duas temperaturas distintas, e obter a razão entre as derivadas de cada curva, no instante  $t_0$  de mudança da temperatura.

A realização experimental levantou vários problemas, sendo um deles a escolha das temperaturas. Estas, teriam de ser suficientemente altas para que se observasse nitidamente a diminuição de intensidade, mas inferiores a 300 K para se poder realizar todo o procedimento com a amostra montada no crióstato de medida. Seleccionaram-se assim as temperaturas de 200 K e 250 K.

Para garantir as mesmas condições iniciais, a amostra (a 70 K) foi iluminada com radiação laser de c.d.o. 501.7 nm, durante o tempo necessário até não que se observassem variações de intensidade na absorção do centro. De seguida interrompeu-se a iluminação e após um pré determinado intervalo de tempo, aqueceu-se a amostra o mais rapidamente possível, aplicando a máxima potência permitida pelo controlador de temperatura, até à temperatura desejada. Tem-se assim a garantia que o centro estava igualmente povoado antes do recozimento isotérmico.

Para registar o espectro de Abs do centro é necessário iluminar a amostra na região da LZF. Para garantir que as medidas não afectavam o processo de despovoamento do centro, a luz da lâmpada de Tungsténio foi filtrada, antes de atingir a amostra, utilizando um filtro NB550-50 que apenas permitia a passagem de uma banda de 5 nm de largura, centrada em 550 nm. Simultaneamente usaram-se filtros neutros para reduzir a intensidade do feixe luminoso. Testes preliminares mostraram que com esta solução não se conseguia observar a LZF, após

esta ter sido extinta por recozimento a 350 °C, mesmo depois de várias horas de iluminação com a lâmpada.

Na Figura 5.11 mostram-se os resultados experimentais obtidos durante o recozimento isotérmico a duas temperaturas diferentes (200 e 250 K). Para se aplicar a Eq. (5.15), estabeleceu-se o instante  $t_0$  no momento em que se atingiu a temperatura de 250 K. Calculou-se nesse instante, a derivada de cada uma das curvas que representa a variação da intensidade a cada temperatura obtendo-se  $E=96$  meV para a energia de activação do processo.

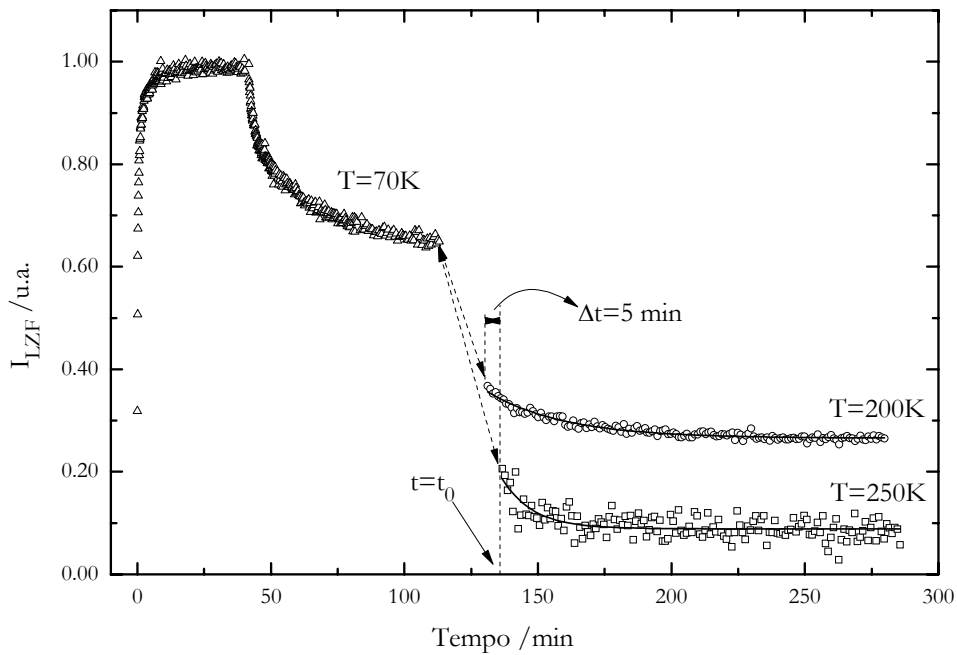


Figura 5.11: Variação da intensidade integrada da LZF após iluminação a baixa temperatura, seguida de aquecimento da amostra H931, no escuro, à temperatura de 200 K (círculos) e 250 K (quadrados). As linhas são ajudas visuais.

Experimentalmente, a grande dificuldade prende-se no intervalo de tempo requerido para a temperatura variar entre os dois valores. No caso presente, até a amostra ter atingido os 200 K, a variação de número de centros deverá ser idêntica para ambas as experiências. Durante o tempo  $\Delta t \sim 5$  min que a temperatura demorou a subir de 200 K para 250 K, o número de centros evoluiu de maneira distinta em cada uma das experiências. Consequentemente, o número de centros no instante  $t_0$  não foi o mesmo nas duas experiências.

O estudo do fotocromismo revelou a existência de um processo termicamente activado que extingue o centro. A temperatura característica deste processo é de 350 K e a energia de activação obtida pelo recozimento isotérmico, independente da cinética do povoamento, foi de  $E=96$  meV. Ambos são substancialmente mais baixos que os anteriormente reportados, respectivamente 640 K e  $(0.8\pm0.1)$  eV [193]. Pelo facto desta energia ser bastante baixa e da intensidade do centro ser recuperada por iluminação parece pouco provável que se esteja perante o “annealing” do defeito onde ocorre a transição (no sentido em que estariam a ser extintos e/ou a transformarem-se noutros). A estas temperaturas o único defeito móvel que se conhece em diamante é o interstício de carbono (centro R2 observado em Abs com LZF a 1.859 eV [219]) mas não se observou em fase alguma do processo o sinal característico da sua existência.

Com o modelo que se vai expor de seguida procura-se compreender os resultados experimentais observados.

A iluminação do diamante, com luz na região do visível e UV, promove o aparecimento do centro X, onde ocorre a transição com LZF a 2.242 eV, via um processo de fotoionização. O centro X encontra-se inicialmente despovoado pelo que se deverá situar acima do nível de Fermi ( $E_F$ ). Este depende de vários factores entre eles a concentração de azoto isolado. Atendendo às elevadas concentrações de azoto substitucional simples nas amostras estudadas pode-se admitir que o nível de Fermi está no nível de energia do azoto, 1.7 eV abaixo da banda de condução [96].

A dependência espectral da geração da LZF mostra que o centro é activado quando iluminado por radiação superior a 1.9 eV atingindo máximos aos 2.51eV e 3.1 eV [193]. As formas das bandas exibidas na figura 2 desse trabalho [193] sugerem estar-se na presença de transições de carga. Estudos de foto-EPR nas amostras utilizadas nesta tese, observaram o “quenching” do sinal W8 em EPR, associado ao Níquel em posições substitucionais no estado de carga negativo,  $Ni_S^-$ , quando os cristais eram iluminados com fótons de energia superior a 2.49 eV [184]. Esses estudos permitiram concluir que o nível do  $Ni_S^-$  está 2.49 eV abaixo da banda de condução [184, 220] e que, o electrão libertado é capturado pelo azoto substitucional no estado de carga positivo,  $N^+$ , que se formou em resultado da compensação do  $Ni_S^-$ .

Assim, é razoável considerar que o processo de povoamento do centro X segue as seguintes reacções:

$$\text{Ni}^- + h\nu \rightarrow \text{Ni}^0 + e^- \quad (5.16)$$

$$\text{X}^+ + e^- \rightarrow \text{X}^0 \quad (5.17)$$

$$\text{N}^+ + e^- \rightarrow \text{N}^0 \quad (5.18)$$

$$\text{N}^0 + h\nu \rightarrow \text{N}^+ + e^- \quad (5.19)$$

Destas equações resulta que o centro X e o azoto no estado de carga positivo competem pela captura do electrão promovido para a BC. Os electrões promovidos para a BC podem ter origem no  $\text{Ni}_s^-$  ou no  $\text{N}^0$ , explicando assim as observações para a dependência espectral da geração da LZF: os fotões com energias superiores a 1.9 eV promovendo a fotoionização do azoto, e os fotões com  $h\nu \sim 2.5$  eV promovendo maioritariamente a fotoionização do Ni. Quanto ao estado de carga do defeito X admite-se que esteja ionizado, por analogia com o azoto substitucional.

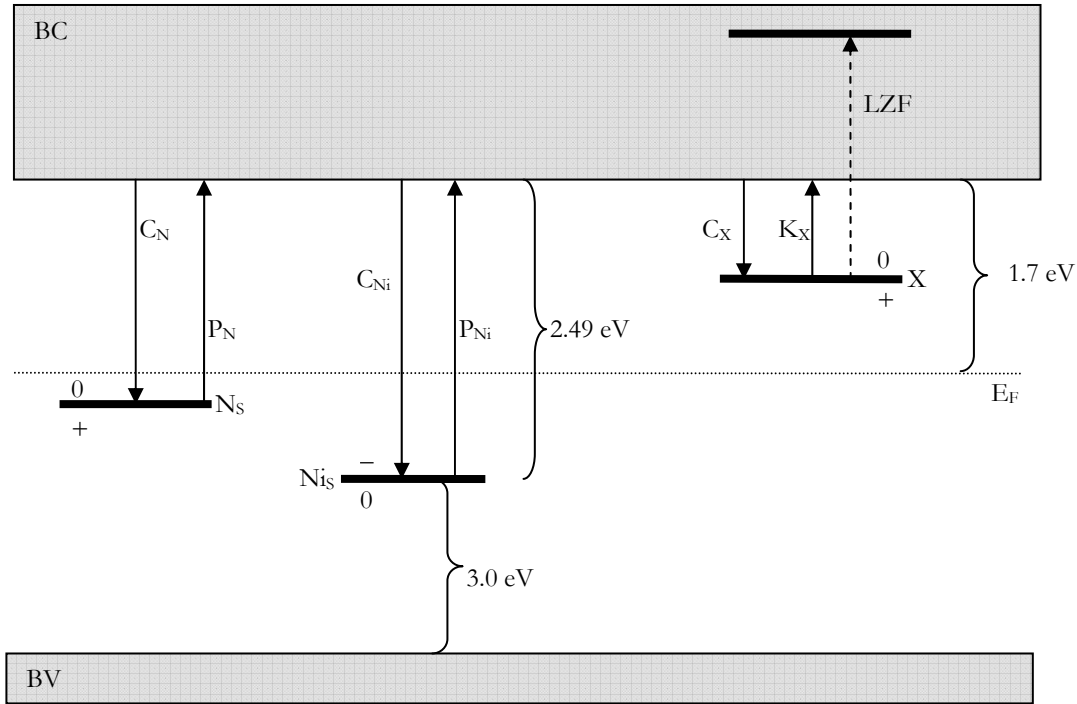


Figura 5.12: Diagrama de níveis de energia explicativo dos processos de transferência de carga expostos no texto.

Quando a luz é desligada o numero de centros  $\text{X}^0$  diminui, voltando o electrão a ser capturado pelo Ni e/ou pelo N. Este processo pode ser conseguido via ionização térmica para

a banda de condução e/ou por “tunneling” devido à sobreposição das funções de onda do estado  $X^0$  com as do  $Ni_S^-$  (ou do  $N^0$ ). Se este último for o processo dominante espera-se que a curva de extinção do centro não seja exponencial, dada a distribuição aleatória dos defeitos envolvidos. Os resultados das experiências descritas atrás sugerem um processo termicamente activo para a extinção do centro. Na Figura 5.12 mostra-se um diagrama dos níveis de energia relevantes neste modelo bem como dos processos descritos. Os coeficientes  $C_Y$ , com  $Y=N, Ni, X$ , são as taxas de captura de electrões pela trapa  $Y$ ;  $P_Y$  são as taxas para os processos de excitação óptica, proporcionais à intensidade da iluminação e à secção eficaz para transições de carga do centro  $Y$  e  $K_X$  é a taxa de excitação térmica.

Todos estes processos são descritos pelas seguintes equações:

$$\begin{aligned} \frac{dn}{dt} = & P_{Ni} \cdot n_{Ni} - C_{Ni} \cdot n \cdot (N_{Ni} - n_{Ni}) + \\ & + P_N \cdot n_N - C_N \cdot n \cdot (N_N - n_N) + K_X \cdot n_X - C_X \cdot n_X \end{aligned} \quad (5.20)$$

$$\frac{dn_X}{dt} = -K_X \cdot n_X + C_X \cdot n \cdot (N_X - n_X) \quad (5.21)$$

$$\frac{dn_N}{dt} = -P_N \cdot n_N + C_N \cdot n \cdot (N_N - n_N) \quad (5.22)$$

$$\frac{dn_{Ni}}{dt} = -P_{Ni} \cdot n_{Ni} + C_{Ni} \cdot n \cdot (N_{Ni} - n_{Ni}) \quad (5.23)$$

em que  $N_Y$  são as concentrações do N, Ni e de X;  $n_N$  e  $n_X$  são respectivamente as concentrações do defeito N e X no estado de carga neutro;  $n_{Ni}$  é a concentração de Ni no estado de carga negativo e  $n$  é a concentração de electrões livres.

Dada a complexidade destas equações não foi possível encontrar soluções que permitissem comparar os processos de carga e descarga do centro a uma mesma temperatura, ou os processos de descarga a duas temperaturas distintas, ou ainda relacionar os estados estacionários nestas condições. Mesmo fazendo algumas simplificações nas equações, admitindo por exemplo que  $C_N \gg P_N$ , tal revelou-se infrutífero.

Considerando as energias envolvidas e a posição do nível de Fermi, o estado excitado da transição com LZF a 2.242 eV será ressonante com os estados da BV, explicando assim a não observação da transição em PL.

Este modelo pode explicar ainda porque é que o centro não é observado após os recozimentos a altas temperaturas – caso não se recombine e dê origem a outro defeito. Após o recozimento a alta temperatura o nível de Fermi fica mais próximo da banda de valência, e

deixa de se observar os centros  $\text{Ni}_s^-$  (W8) e  $\text{N}^0$  (P1), devido à agregação do azoto (ver Tabela 4.5). Nestas condições o número de centros que libertam electrões para a banda de condução é reduzido e como tal a probabilidade de um electrão ser capturado pelo centro X diminui acentuadamente.

## 5.4. Conclusões

Nas Secs. 5.1.1 e 5.2, mostrou-se que as características exibidas pela LZF observada a 2.424 eV são consistentes com a mesma corresponder a uma transição entre estados electrónicos não degenerados  $A_1$  e  $B_1$  (ou  $A_2$  e  $B_2$ ) num defeito cuja estrutura molecular possui simetria rômica I.

O parâmetro de dureza  $s$  calculado para este centro é de  $1.2 \text{ Pa}^{-1}$ , pelo que se pode considerar que não é um centro duro. Em diamantes naturais, a lacuna isolada ou agregada a  $\text{N}_1$  possuem respectivamente durezas de 4.5 e  $4.1 \text{ Pa}^{-1}$ . Em diamantes crescidos na presença de níquel, nos centros 1.40, 1.693 e 1.885 eV o mesmo parâmetro é respectivamente de 5 [170], de 3 [163] e de  $1.3 \text{ Pa}^{-1}$  [164]. Nestes últimos, todos associados a defeitos contendo níquel, é curioso notar que nos dois primeiros casos, se pensa estar agregado a lacunas, enquanto que no último se supõe agregado a átomos de azoto. O valor de  $s$  obtido, vem reforçar a suposição do centro 2.242 eV possuir uma estrutura complexa, não sendo unicamente devido a uma impureza substitucional ou intersticial isolada. Se fosse este o caso esperar-se-ia um centro duro com  $s < 0.1 \text{ Pa}^{-1}$  [217]. O valor aqui obtido está mais próximo daquele que se obtém para centros associados a complexos de Ni e N, do que para centros contendo lacunas.

A estrutura mais simples para um defeito que possua simetria  $C_{2v}$  e relacionado com a presença de Ni e N, será constituída por dois átomos de  $\text{N}_s$  em posição substitucional, ligados segundo direcções  $\langle 111 \rangle$  opostas, a um átomo de  $\text{Ni}_1$ . No entanto, perante a informação disponível, este modelo é apenas circunstancial e carece de evidências. Nestes diamantes apenas dois centros observados em EPR possuíam simetria  $C_{2v}$  (centros AB3 e AB4) e em nenhum se observaram as ressonâncias HF características da presença de átomos de N [183].

Mostrou-se que a forma da banda vibrónica e o comportamento da LZF, em função da temperatura, é compatível com o acoplamento linear a modos independentes, totalmente simétricos. O valor de  $S_{HR}$ , que mede a intensidade do acoplamento vibrónico, é menor que um e a energia do fonão dominante é de 55 meV. Considerando a distribuição da densidade de estados de vibração do diamante (Figura 2.3), uma energia tão baixa sugere uma ressonância associada à vibração de um átomo com massa muito superior à massa dos iões da rede. Este valor relativamente baixo da energia do modo predominante é habitual em bandas vibrónicas observadas em diamantes sintéticos crescidos na presença de níquel. São exemplos: o centro 2.56 com um fonão de 21 meV [188]; o centro 1.885 eV com 61 meV [186]; o centro 1.693 eV com 51 meV [197]; o centro 1.660 eV com 59 meV [199 e Sec. 6] e o centro 2.429 eV com um fonão de 49 meV [200 e Sec. 7]. Considerando o historial de crescimento destes diamantes, a existência de átomos pesados pode ser interpretada com uma evidência da presença de níquel na estrutura do defeito.

Estudaram-se os processos de geração e extinção do centro com LZF a 2.242 eV em função da temperatura e do tempo de iluminação. Revelou-se a existência de um processo termicamente activado que o extingue, cujas temperatura característica e energia de activação são respectivamente de 350 K e de 96 meV.

Para explicar os resultados experimentais observados, desenvolveu-se um modelo utilizando a informação obtida por espectroscopia óptica e por foto-EPR nas mesmas amostras. O modelo, sugere a existência de um nível imediatamente abaixo da BC, povoado pela captura dos electrões libertados pela fotoionização do  $Ni_S^-$  e/ou do  $N^0$ . Este nível será o estado fundamental da Abs, e o estado excitado estará assim ressonante na BC, o que explica a não observação da LZF em PL.





## *Capítulo 6*

### **O centro 1.660 eV**

Em diamantes recozidos acima de 1500 °C, observam-se em PL um conjunto de sinais com características transientes (ver Sec. 4). Quando a excitação é da ordem dos 500 nm destaca-se uma emissão intensa à energia de 1.660 eV. À mesma energia não é observado em Abs a linha espectral correspondente, sendo no entanto visível em catodoluminescência em diamantes recozidos a 1700 °C juntamente com as linhas 1.428, 1.448, 1.563, 1.704 eV [213]. Tal como se observou para os centros do grupo 2, observados em Abs, também estas, com exceção da linha a 1.563 eV, não são visíveis após recozimento à temperatura de 2000 °C.

Associada à transição observada a 1.660 eV observa-se uma banda vibrônica para a qual foi estimado um  $S_{HR}=1.3$  [22, 191]. Em PLE, monitorada a 746 nm (1.66 eV) foi observada uma banda vibrônica com LZF a 2.429 eV e proposto que ambas as transições ocorrem no mesmo centro [191]. No Cap. 7 esta questão será abordada.

No sentido de esclarecer a origem do centro com LZF a 1.660 eV, estudou-se o seu comportamento sob diferentes excitações ópticas e analisou-se a dependência da LZF sob compressões uniaxiais e variações de temperatura. Relatam-se ainda experiências, com vista à determinação do tempo de vida do estado excitado da LZF.

#### **6.1. Dependência com a excitação**

Nas experiências de PL a montagem experimental foi a descrita na Sec. 4.3, numa geometria de 90°, na configuração 9-3-4 da Figura 4.5. Os resultados experimentais, obtidos a baixa temperatura na amostra H931 (recozida a 1600 °C), com excitação proveniente das linhas laser a 325, 457.9 e 501.7 nm, são os apresentados na figura seguinte.

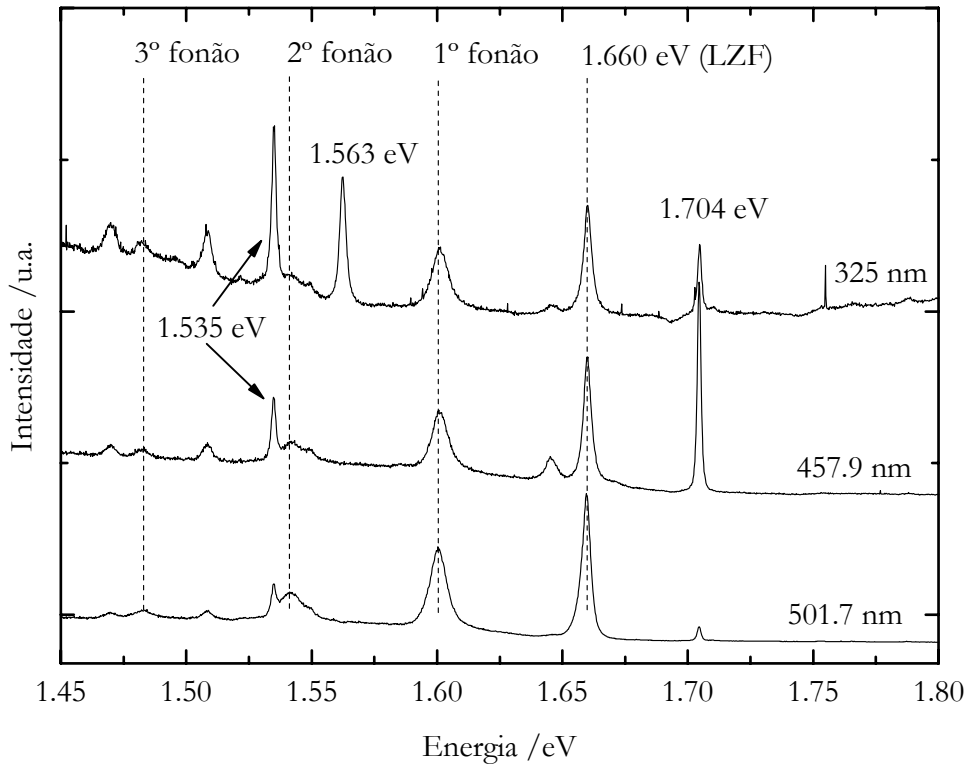


Figura 6.1: Espectros de PL da amostra H931, normalizados à intensidade da linha a 1.660 eV, obtidos a 10 K sob várias excitações.

Confirmam-se assim nesta amostra, as observações previamente relatadas, sobre a possível estrutura da banda vibrónica, observando-se três réplicas de  $\sim 59$  meV. A intensidade relativa do centro é bastante dependente da excitação, sendo superior quando excitado com luz de 501.7 nm. Para determinar qual a energia de excitação, que maximiza a intensidade do centro e confirmar a relação entre as linhas espectrais identificadas como réplicas, obtiveram-se espectros de PL, sob diferentes excitações, entre 450 e 550 nm. Utilizou-se uma lâmpada de Xe de 150 W, e as linhas espectrais foram seleccionadas por um monocromador *HR-460* da *Jobin-Yvon*. Com esta montagem obteve-se uma resolução espectral de 0.5 nm.

Na Figura 6.2 podem-se ver os resultados da variação da excitação e uma comparação entre as intensidades normalizadas das linhas a 1.660 eV (ZPL) e 1.601 eV (primeira réplica). A similaridade do comportamento destas linhas vem confirmar a sugestão de que a segunda é uma réplica vibrónica da primeira (este assunto será amplamente discutido na Sec. 6.3). Verifica-se ainda que o centro é mais intenso para excitações próximas dos 490 nm (2.53 eV) e acima dos 520 nm (2.38 eV) já não é observado. Estes resultados estão de acordo com outros

anteriormente publicados [22 e 191] e indicam que as linhas observadas não são devidas a radiação directamente absorvida pelo centro óptico.

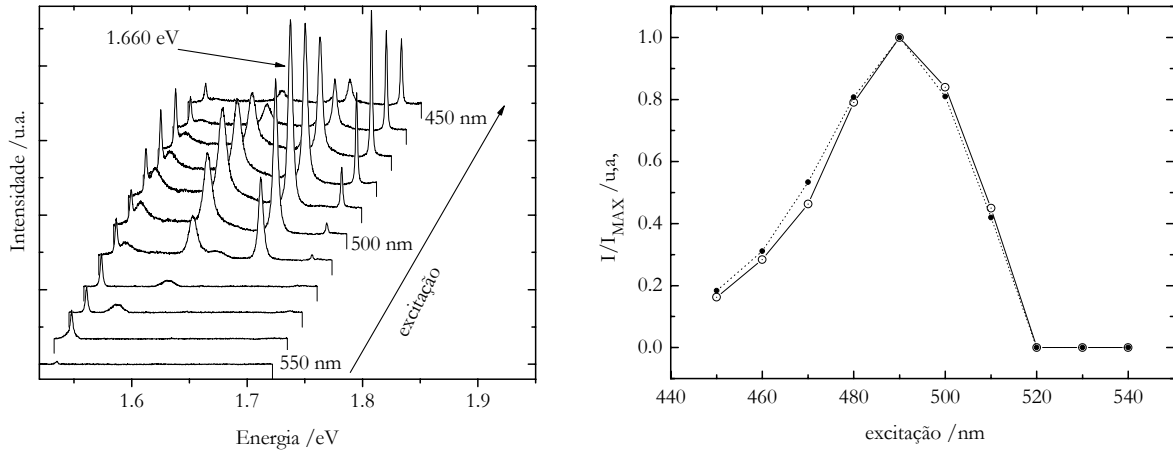


Figura 6.2: a) Espectros de PL, obtidos a 10 K, para excitações entre os 450-550 nm. b) Variação da intensidade integrada, corrigida da resposta do sistema e da radiação espectral da lâmpada, em função do c.d.o. de excitação. Os círculos abertos (1.660 eV) e fechados (1.601 eV) representam a intensidade integrada das respectivas transições. As linhas são simples ajudas visuais.

## 6.2. Determinação da simetria

Para determinar a simetria do defeito responsável pelo centro óptico, procederam-se a experiências de compressão uniaxial nas amostras H929 e H931. O procedimento e equipamento específico foi idêntico ao descrito na Sec. 5.1.1. Em função dos resultados da dependência da intensidade do centro, obtidos na Sec. anterior, optou-se pela utilização da linha laser a 501.7 nm, como fonte de excitação. A emissão do laser utilizado era polarizada, na razão 2:1, pelo que se utilizou uma lâmina de atraso de  $\lambda/4$ , rodada de forma que a intensidade paralela e perpendicular à direcção de compressão tivesse uma razão de 1:1. Na Figura 6.3 apresentam-se os resultados obtidos.

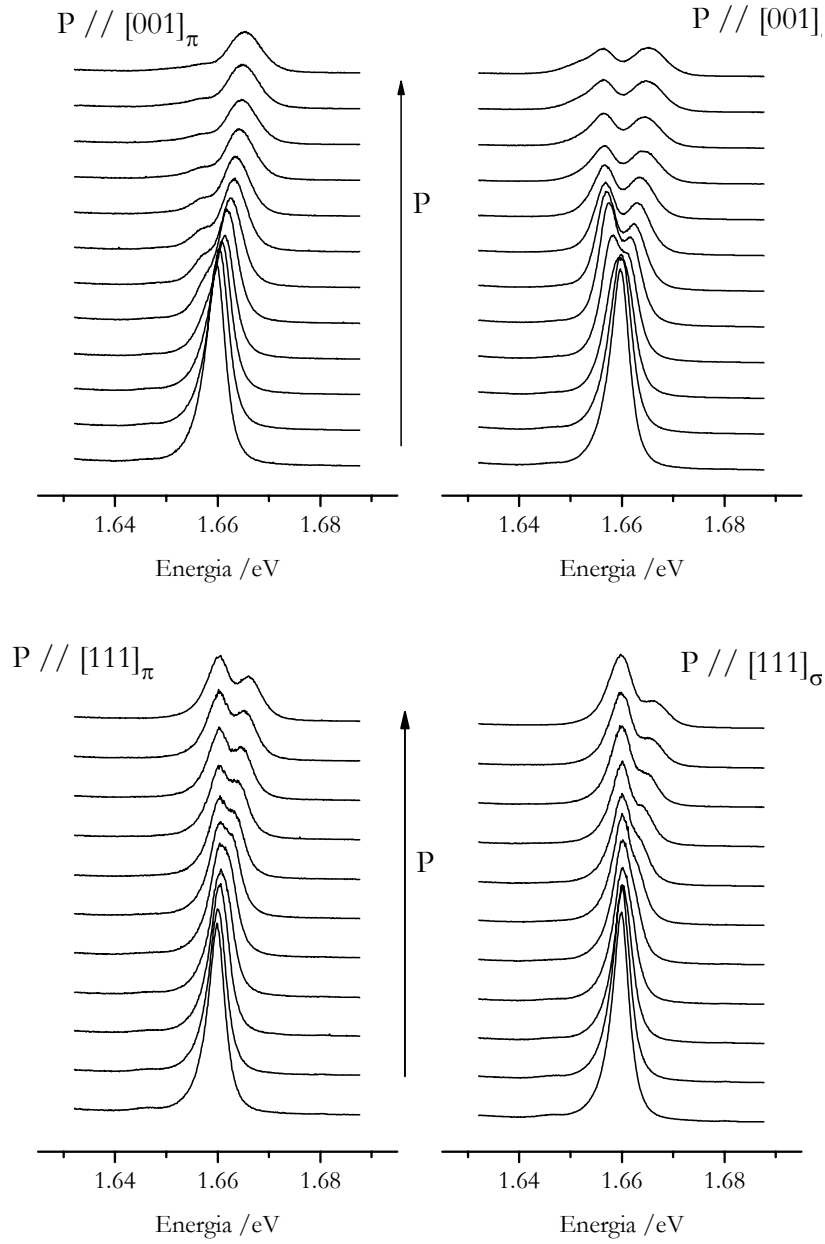


Figura 6.3: Espectros de PL, obtidos a 80 K, das amostras H929 e H931, sob tensão uniaxial, segundo as direcções  $[001]$  e  $[111]$ , para a excitação de 501.7 nm. Para cada direcção mostra-se o comportamento da LZF segundo as direcções paralela ( $\pi$ ) e perpendicular ( $\sigma$ ) à compressão  $P$  (continua).

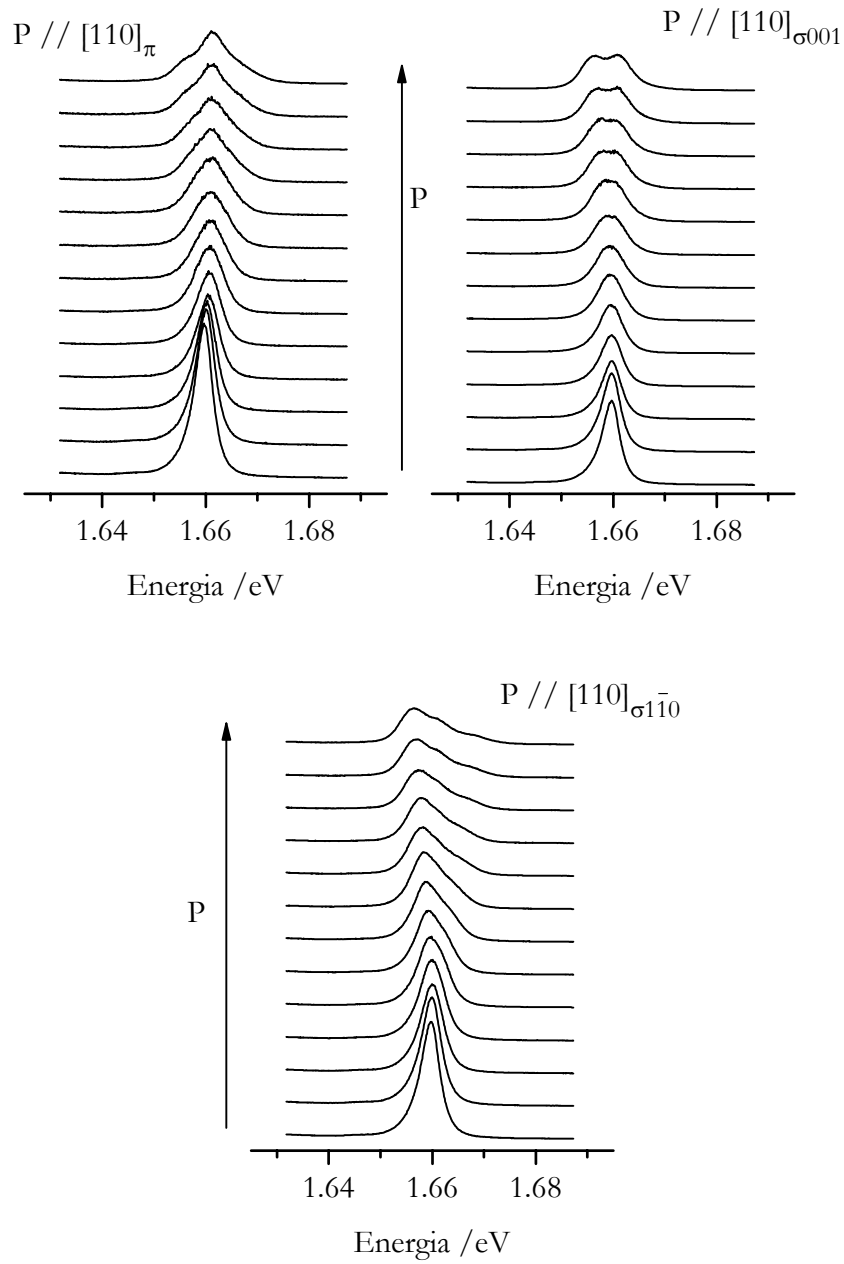


Figura 6.3 (continuação): Espectros de PL da LZF do centro 1.660 eV sob compressão uniaxial  $P$  segundo a direcção  $[110]$ . Os espectros foram registados a 80 K com luz polarizada paralela ( $\pi$ ) e perpendicularmente ( $\sigma_{001}$  e  $\sigma_{1\bar{1}0}$ ) à compressão. O sentido das setas indica o aumento da tensão.

O comportamento da LZF sob compressão indica que esta se desdobra em duas componentes segundo as direcções  $[001]$  e  $[111]$ , em ambas as polarizações, sendo que, segundo  $[111]$ , a componente de menor energia quase não se desvia. Em ambas as direcções existe uma terceira linha, cujas energia, intensidade e largura se mantêm aproximadamente constantes durante a variação da compressão. Esta linha é responsável pela assimetria observada na LZF, mesmo para compressões nulas. O facto de ser estática e de intensidade constante, indica que não pertence ao centro em estudo, pelo que não será contabilizada na análise dos resultados experimentais.

Segundo a direcção  $[110]$  observa-se, para cada uma das polarizações  $\pi$ ,  $\sigma_{001}$  e  $\sigma_{1\bar{1}0}$ , o desdobramento em três componentes. A referida linha extra é igualmente observada, no entanto, não foi possível separar a sua contribuição das componentes genuínas. Este facto será tido em conta aquando da análise dos resultados.

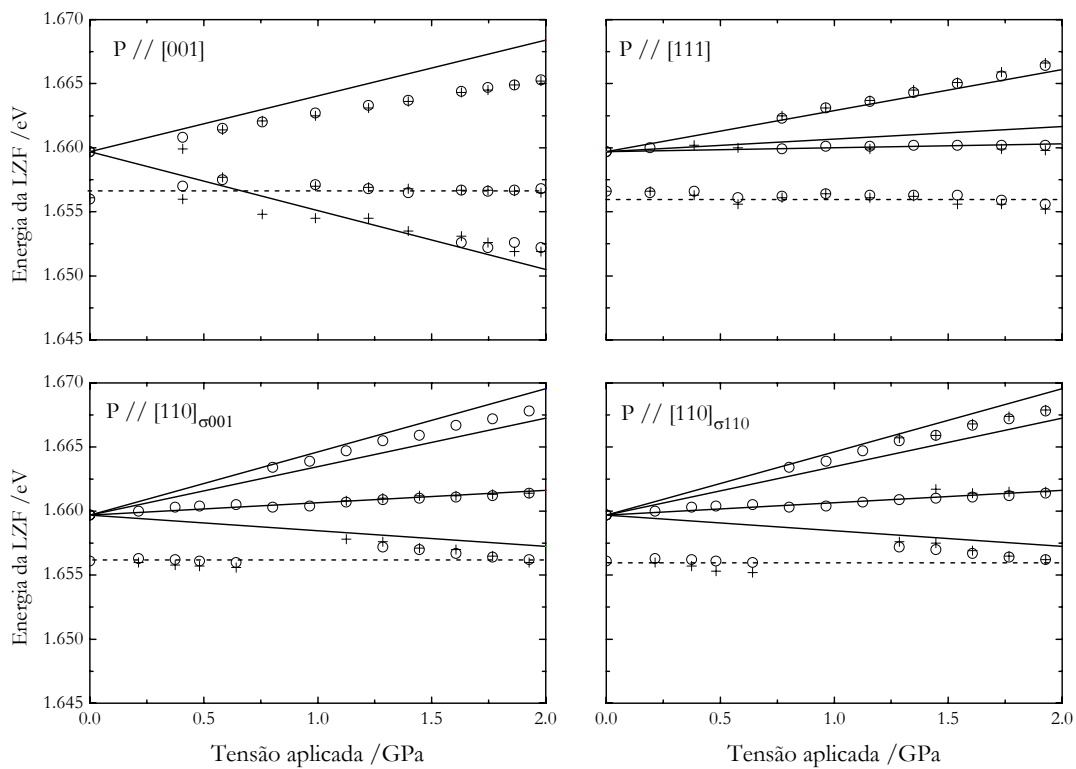


Figura 6.4: Comparação entre os valores obtidos experimentalmente e os calculados (a traço contínuo), da posição em energia da LZF, para cada direcção de compressão e respectiva polarização. Os círculos  $\circ$  e as cruzes  $+$  identificam respectivamente, os valores experimentais para as polarizações paralela ( $\pi$ ) e perpendicular ( $\sigma$ ) à direcção de compressão.

Para todas as direcções de compressão o deslocamento em energia das várias componentes tem um comportamento linear e a intensidade total da LZF mantém-se constante ao longo da compressão. Pode-se daqui deduzir que não existem interacções, induzidas pela compressão, com outros estados electrónicos.

As componentes observadas, são compatíveis com a excitação isotrópica de uma transição dipolar eléctrica, entre estados electrónicos que se transformam como as representações irreduzíveis A e B, num defeito de simetria monoclinica I [62].

Existem no entanto algumas diferenças, tanto em número de componentes como nas respectivas intensidades. Quanto ao número, o modelo prevê a existência de quatro componentes segundo a direcção de compressão [110], duas delas observadas nas polarizações  $\pi$  e  $\sigma_{001}$  e outras duas observadas apenas em  $\pi$  ou  $\sigma_{1\bar{1}0}$ . Ora, os dados experimentais apenas permitem inferir da existência de três. Também na direcção de compressão segundo [111] são esperadas três componentes, duas delas observadas nas polarizações  $\pi$  e  $\sigma$ , e uma outra observada apenas em  $\sigma$ . Experimentalmente apenas se observam duas componentes tanto em  $\pi$  como em  $\sigma$ . Na direcção de compressão segundo [001] observam-se duas componentes, visíveis em  $\pi$  e  $\sigma$ , em acordo com o modelo. Estas discrepâncias, assim como as observadas nas intensidades das componentes, relativamente ao modelo de Kaplyanskii [63], irão de seguida ser abordadas e explicadas.

No diamante, um defeito monoclinico I, pertence a um de três grupos pontuais:  $C_2$ ,  $C_{1h}$  ou  $C_{2h}$ . No primeiro caso um dos eixos de simetria principais coincide com um eixo  $C_2$  do centro, enquanto que nos outros dois casos, coincide com o eixo perpendicular a um plano  $\sigma_h$ . Em qualquer dos casos, a única restrição imposta aos dois outros eixos, é que sejam mutuamente perpendiculares a este. Experiências de compressão uniaxial não permitem distinguir entre centros isomórficos, pelo que, no que se segue, vai ser adoptado o primeiro caso, definindo o eixo principal de simetria (Z) do centro ao longo de uma das doze direcções  $\langle 110 \rangle$  equivalentes na rede cristalina. Seja uma destas direcções – definida em termos das coordenadas locais do defeito:  $X=[001]$ ,  $Y=[\bar{1}10]$  e  $Z=[110]$ . Para pequenos deslocamentos, a perturbação  $\delta E$  devida à compressão, é directamente proporcional às componentes do tensor das compressões em cada centro. Como não são observadas interacções devidas à compressão uniaxial, entre os estados envolvidos na transição e outros estados electrónicos, apenas os operadores que se transformem como as representações totalmente simétricas, perturbam os estados electrónicos envolvidos. No sistema monoclinico apenas são permitidas

transições por dipolo eléctrico, entre estados que se transformem como representações unidimensionais [62], assim pode-se caracterizar a perturbação como:

$$\delta E = C_{XX}S_{XX} + C_{YY}S_{YY} + C_{ZZ}S_{ZZ} + C_{XY}S_{XY} \quad (6.1)$$

Onde  $C_{\alpha\beta}$  são operadores electrónicos que se transformam como as representações irreduzíveis unidimensionais ( $A$  e  $B$ ) do grupo pontual  $C_2$ . A perturbação, expressa em termos dos parâmetros de Kaplyanskii [62], para cada uma das orientações possíveis do centro é dada por:

$$\begin{aligned} k_1 &= \langle e|C_{XX}|e\rangle - \langle f|C_{XX}|f\rangle \\ k_2 &= \frac{\langle e|C_{YY} + C_{ZZ}|e\rangle - \langle f|C_{YY} + C_{ZZ}|f\rangle}{2} \\ k_3 &= \frac{\langle e|C_{ZZ} - C_{YY}|e\rangle - \langle f|C_{ZZ} - C_{YY}|f\rangle}{2} \\ k_4 &= \frac{\langle e|C_{XY}|e\rangle - \langle f|C_{XY}|f\rangle}{\sqrt[3]{2}} \end{aligned} \quad (6.2)$$

Para explicar a aparente falta de componentes nos dados experimentais, quando comparados com as componentes previstas, é necessário refinar o modelo de Kaplyanskii.

Uma transição por dipolo eléctrico, num centro monoclinico I, pode ser induzida em dipolos segundo a direcção  $Z$  – oscilador  $\pi$  – entre estados com a mesma representação ( $A \leftrightarrow A$  e  $B \leftrightarrow B$ ) ou por dipolos contidos no plano  $XY$  – oscilador  $\sigma$  – entre estados de representações diferentes ( $A \leftrightarrow B$ ). Como não existem restrições de simetria à orientação do plano  $XY$ , os eixos  $X$  e  $Y$  podem ser mutuamente rodados, segundo um qualquer ângulo, permitindo ao dipolo ter um qualquer alinhamento no mesmo. No modelo de Kaplyanskii [62] presume-se que no plano  $XY$ , os dois dipolos ortogonais são igualmente activos definindo um oscilador  $\sigma$  circular. Na realidade, não é de esperar que assim seja, mas sim, que o oscilador  $\sigma$  seja activo segundo uma determinada direcção. A implicação subadjacente, é que as intensidades relativas das diversas componentes, são diferentes das esperadas segundo o modelo de Kaplyanskii, podendo mesmo algumas serem nulas.

Foram-se então calcular as intensidades relativas, das várias componentes do desdobramento, devidas a um oscilador  $\sigma$  orientado segundo um determinado ângulo com o eixo [001] do defeito, utilizando as expressões da Tabela 6.1 [221].

Na Figura 6.5 mostra-se a variação da intensidade relativa de cada componente, em função do ângulo  $\theta$  de alinhamento do dipolo, medido em relação ao eixo local [001]. Comparam-se estes



resultados com os valores experimentais assumindo  $\theta=70^\circ$ . Para compressões segundo  $[111]$ , somaram-se as intensidades das componentes  $c_2$  e  $d$  pois nos espectros obtidos não estavam resolvidas. As letras identificam as várias componentes do desdobramento, com diferentes taxas de desvio, descritas na Tabela 6.2.

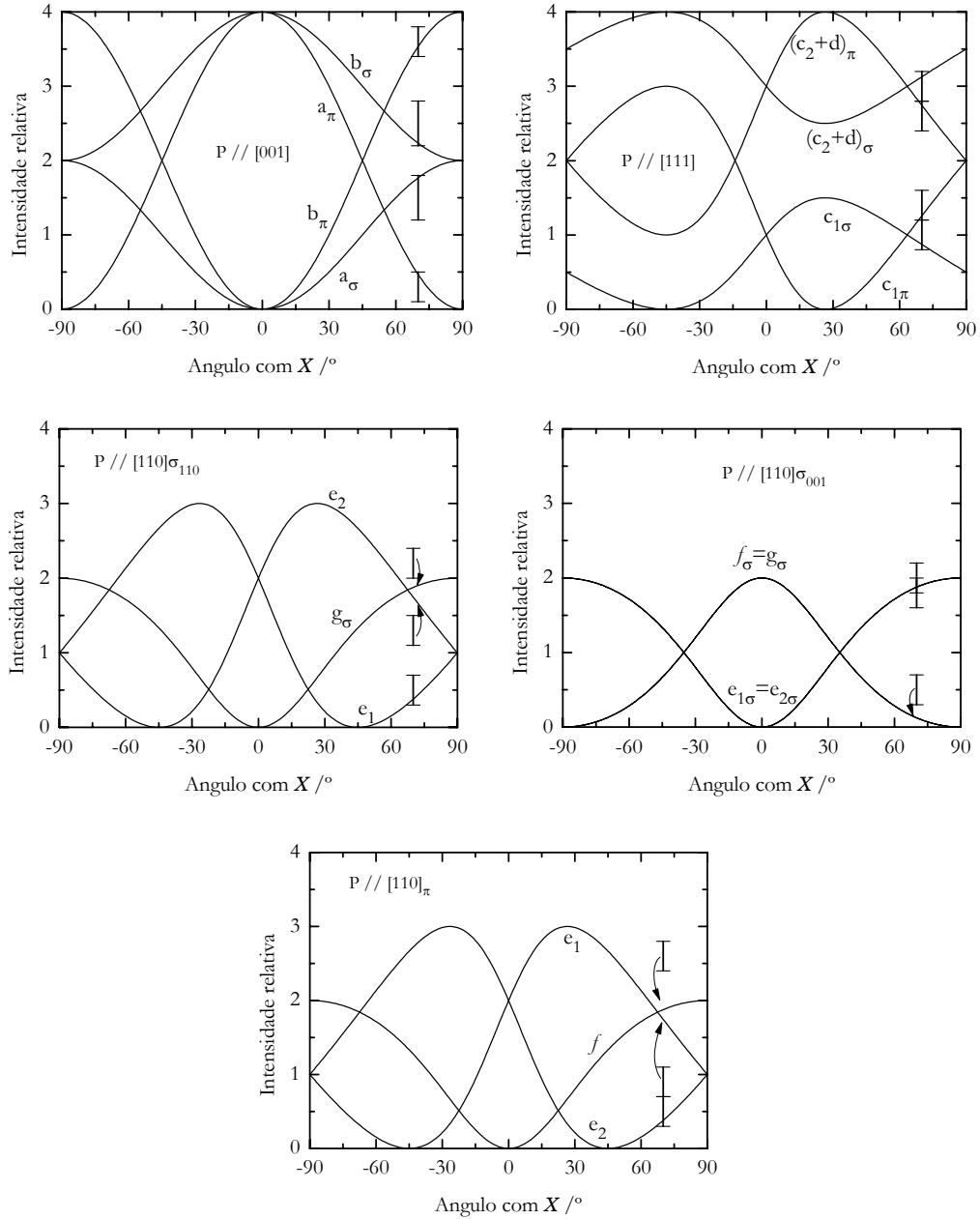


Figura 6.5: Variação da intensidade das componentes do desdobramento, devido à aplicação de tensões uniaxiais num centro de simetria monoclinica I, em função da orientação do oscilador  $\sigma$ . As barras verticais assinalam a intensidade (e respectivo erro) obtida experimentalmente. As setas indicam desacordo entre o modelo e as observações, assumindo o dipolo orientado a  $70^\circ$ .

	$\pi$	$\sigma$	
a	$4 \cos^2 \theta$	$2 \sin^2 \theta$	
b	$4 \sin^2 \theta$	$2(1 + \cos^2 \theta)$	
c <sub>1</sub>	$1 + \sin^2 \theta - \sqrt{2} \sin 2\theta$	$\frac{1}{2}(1 + \cos^2 \theta + \sqrt{2} \sin 2\theta)$	
c <sub>2</sub>	$1 + \sin^2 \theta + \sqrt{2} \sin 2\theta$	$\frac{1}{2}(1 + \cos^2 \theta - \sqrt{2} \sin 2\theta)$	
d	$2 \cos^2 \theta$	$2 + \sin^2 \theta$	
	$\pi_{110}$	$\sigma_{001}$	$\sigma_{1\bar{1}0}$
e <sub>1</sub>	$1 - \cos^2 \theta - \sqrt{2} \sin 2\theta$	$2 \sin^2 \theta$	$1 + \cos^2 \theta + \sqrt{2} \sin 2\theta$
e <sub>2</sub>	$1 + \cos^2 \theta - \sqrt{2} \sin 2\theta$	$2 \sin^2 \theta$	$1 + \cos^2 \theta - \sqrt{2} \sin 2\theta$
f	$2 \sin^2 \theta$	$2 \cos^2 \theta$	0
g	0	$2 \cos^2 \theta$	$2 \sin^2 \theta$

Tabela 6.1: Expressões para o cálculo das intensidades relativas de cada componente do desdobramento. A rotulagem corresponde às curvas da Figura 6.5 e às taxas de desvio da Tabela 6.2. O ângulo  $\theta$  é medido em relação à direcção [001] (X no sistema de coordenadas locais definido anteriormente).

De seguida verificar-se-á se os dados experimentais são correctamente descritos pelo modelo que se acabou de expor. O método utilizado é em tudo idêntico ao descrito na Sec. 5.1.1. Na Figura 6.6 comparam-se os espectros obtidos para P=1.8 GPa com os padrões resultantes de se admitir que o dipolo está orientado segundo um ângulo de 70° com a direcção do eixo [001].

As taxas de desvio da LZF, para cada direcção de compressão, foram obtidas ajustando pelo método dos mínimos quadrados, as expressões da segunda coluna da Tabela 6.2, aos dados experimentais, para pressões até cerca de 2 GPa. Os parâmetros assim determinados são:

$$\begin{aligned}
k_1 &= -4.6 & meV / GPa \\
k_2 &= +4.4 & meV / GPa \\
k_3 &= -0.58 & meV / GPa \\
k_4 &= \pm 1.1 & meV / GPa
\end{aligned} \tag{6.3}$$

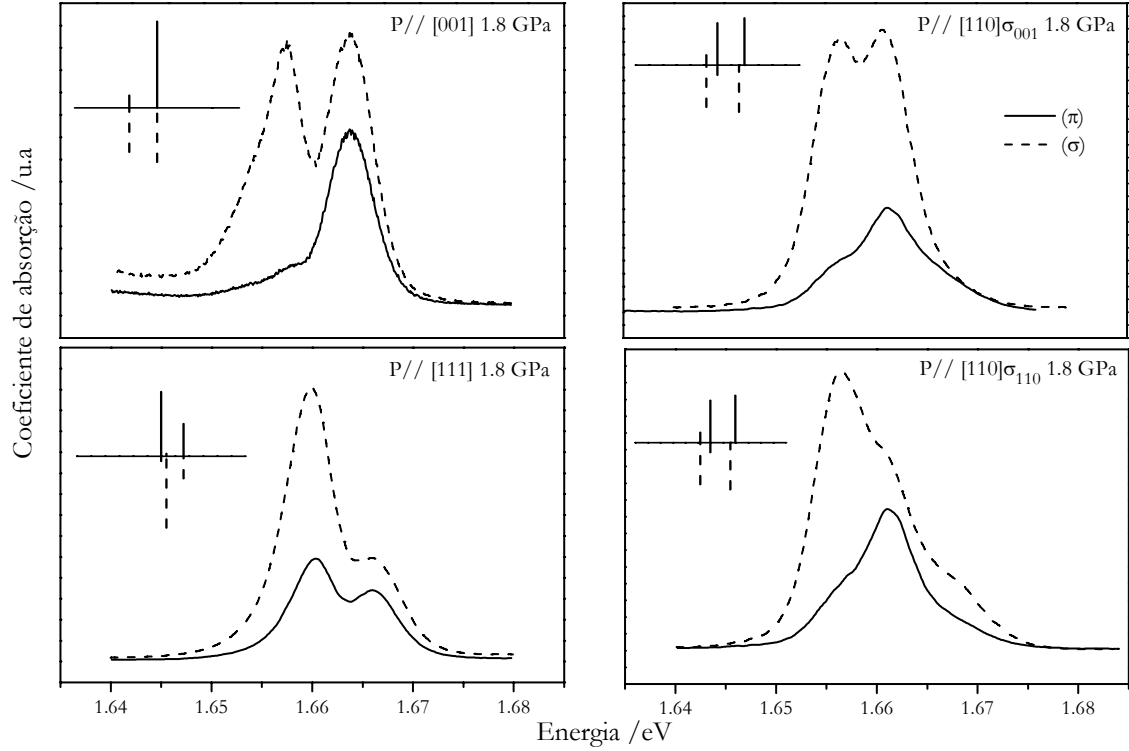


Figura 6.6: Espectros experimentais, obtidos a 80 K sob compressão de 1.8 GPa, para as várias direcções de compressão e respectivas polarizações. As respectivas previsões teóricas do modelo utilizado são mostradas em inserção.

Na Figura 6.4 apresenta-se a comparação entre os desvios obtidos experimentalmente e as funções lineares que, segundo o modelo, os descrevem. A ambiguidade no sinal de  $K_4$ , e por conseguinte da orientação do dipolo, é devida a incapacidade deste tipo de experiência para levantar a degenerescência devida à inversão de simetria. Assim dipolos alinhados segundo um ângulo  $\theta$  ou  $\theta+180^\circ$  são indistinguíveis. Esta ambiguidade é no entanto levantada, quando se comparam as intensidades observadas experimentalmente com o modelo. De forma a obter um melhor acordo foi necessário escolher o sinal negativo.

Direcção de compressão	Id	Taxa de desvio	Intensidades relativas			
			Calc.		Exp.	
			E//P	E⊥P	E//P	E⊥P
001	a	$k_1$	1.0-0.1	1.5-1.9	0.3	1.2
	b	$k_2$	3.0-3.9	2.5-2.0	3.7	2.8
111	c <sub>1</sub>	$(k_1+2k_2-2k_3-4k_4)/3$	0.9-1.6	1.0-0.7	1.6	1.0
	c <sub>2</sub>	$(k_1+2k_2-2k_3+4k_4)/3$	2.8-2.3	0.1-0.3	2.4 ( <i>m</i> )	3.0 ( <i>m</i> )
	d	$(k_1+2k_2-2k_3)/3$	0.3-0.0	2.9-3		
110	e <sub>1</sub>	$(k_1+k_2-2k_4)/2$	0.2-0.7	[1.7-2.0]:[2.1-1.4]	2.6	2.0:1.3
	e <sub>2</sub>	$(k_1+k_2+2k_4)/2$	2-1.4	[1.7-2.0]:[0.2-0.7]	0.9	2.0:2.2
	f	$k_2.k_3$	1.7-2.0	[0.3-0.0]:0	0.5	0.0:0.0
	g	$k_2+k_3$	0.0	[0.3-0.0]:[1.7:2.0]	0.0	0.0:0.5

Tabela 6.2: Taxas de desvio e respectivas intensidades relativas das componentes do desdobramento da LZF do centro 1.660 eV. Os valores foram calculados para uma transição induzida por dipolo eléctrico, contido num plano XY fazendo 60-80 ° com a direcção [001], num centro de simetria monoclinica I. A notação utilizada é idêntica à da Tabela 5.1.

Nas quarta e quinta colunas da Tabela 6.2 são apresentados os valores da intensidade relativa, calculados pelas expressões da Tabela 6.2, para as duas orientações que mais se aproximam dos resultados experimentais. Estas orientações são aquelas que fazem um ângulo entre 60° e 80° com a direcção do eixo X, anteriormente definido.

O modelo para uma transição num centro de simetria monoclinica I, cujo dipolo está no plano XY orientado segundo um ângulo que faz entre 60° a 80° com o eixo X, reflecte correctamente, para compressões segundo a direcção <001>, os dados experimentais. Tanto em número de componentes como em intensidade das mesmas. Apenas a componente  $b_\sigma$  se afasta cerca de 10% dos limites do mesmo.

Segundo a direcção <111> o modelo prevê três componentes em ambas as polarizações sendo que uma delas (segundo  $\pi$ ), terá intensidade quase nula. Experimentalmente apenas se observam duas componentes em ambas as polarizações. Segundo  $\pi$  isto está de acordo com o esperado, pois não é possível separar do fundo uma linha com intensidade quase nula. Segundo  $\sigma$ , fica a ideia de que falta uma componente. No entanto, para uma das componentes observada, verificou-se que a sua largura aumentava cerca de 50% mais do que as das outras

componentes. O aumento diferenciado de largura é característico da existência de várias linhas, quase sobrepostas – por conseguinte não resolvidas experimentalmente – das quais apenas se observa o centróide das mesmas. Comparando a intensidade desta dupla linha com a soma das intensidades previstas pelo modelo para as componentes  $c_2$  e  $d$ , verifica-se que está dentro dos limites. Estaria assim justificado o facto de não se observar uma das componentes previstas.

Por fim, segundo a direcção  $\langle 110 \rangle$ , o modelo prevê quatro componentes. Experimentalmente apenas se observam três. A separação prevista entre as linhas  $f$  e  $g$  não é resolvida experimentalmente, pelo que será de esperar que apenas se observe uma linha cuja largura aumente mais depressa com a pressão do que para as outras componentes. Fica assim reduzido o número de componentes esperado, em acordo com o observado. Quanto às intensidades das várias componentes, verifica-se que tanto para a polarização  $\pi$  como para a  $\sigma_{1\bar{1}0}$ , as intensidades das três linhas previstas não correspondem ao esperado. Esta situação era previsível e pode ser explicada tendo em conta a existência da anteriormente referida linha extra, igualmente observada nas outras duas direcções de compressão. De facto a energia a que essa linha é visível está muito próxima da energia esperada para a componente  $e_2$ . Assim, é de esperar que a intensidade medida para a linha  $e_2$  (e ainda que em menor grau, para a linha  $e_1$ ) venha afectada de um erro por excesso. Logo, e como as intensidades das componentes foram determinadas em termos da intensidade total da LZF, a intensidade da componente restante ( $f$  segundo  $\pi$  e  $g$  segundo  $\sigma_{1\bar{1}0}$ ) será determinada por defeito. Esta é a situação que se observa na Figura 6.5 quando se comparam os valores experimentais com os esperados para a direcção  $\langle 110 \rangle$  de compressão.

O parâmetro de dureza  $s$  deste centro, calculado pela Equação (5.5), é de  $3 \text{ Pa}^{-1}$  pelo que se pode considerar que não é um centro duro.

### 6.3. Propriedades vibrónicas

Juntamente com a LZF deste centro é observada uma linha mais larga a cerca de 60 meV, no sentido das maiores energias, cujo comportamento sob recozimento é semelhante, tendo sido por isso associada a uma réplica vibrónica [195, 43].

A análise detalhada dos espectros obtidos a baixa temperatura, em várias amostras, permitiu determinar a forma espectral do primeiro fonão. Pela razão entre as intensidades da LZF e do primeiro fonão estimou-se o factor  $S_{HR}=1.3$ . Na Figura 6.7 apresenta-se a reconstrução para baixas temperaturas da respectiva banda vibrónica, de acordo com a teoria do acoplamento vibrónico, anteriormente descrita e já aplicada na Sec. 5.2. Nos cálculos utilizou-se a forma do fonão, obtida por tentativa e erro, que se encontra representada na inserção e o valor de  $S_{HR}=1.3$  obtido experimentalmente. As linhas assinaladas por setas não fazem parte do centro em estudo [196, 194].

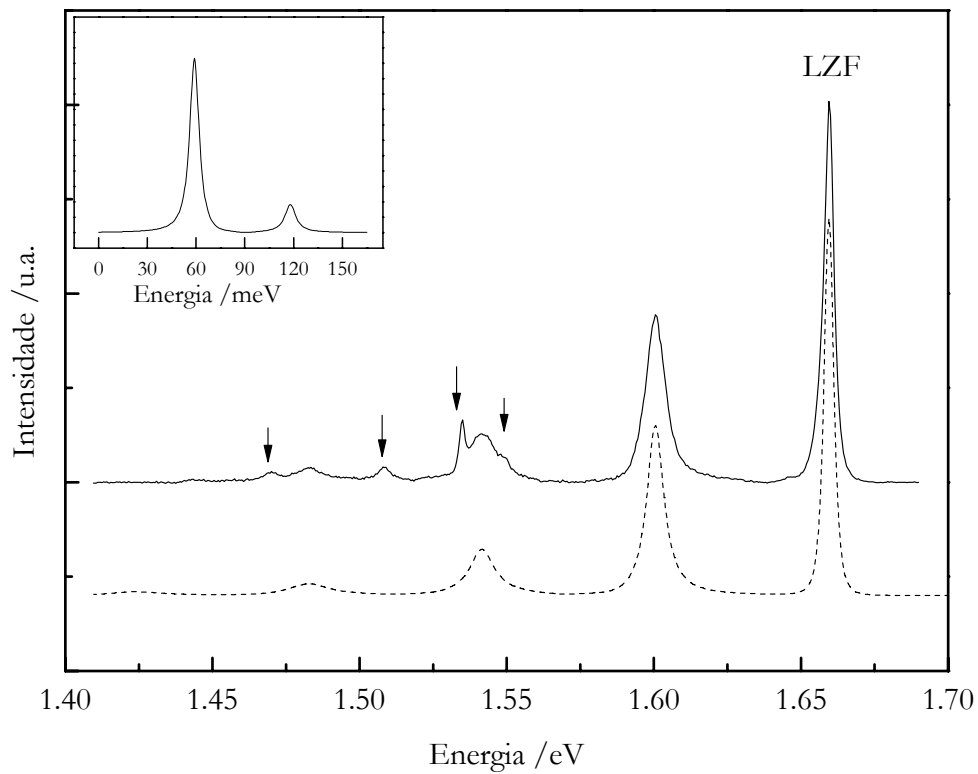


Figura 6.7: Reconstrução da banda vibrónica do centro com LZF a 1.660 eV. A traço contínuo representa-se o espectro experimental e a traço interrompido o resultado dos cálculos. Em inserção mostra-se a distribuição de modos de vibração utilizada para a reconstrução da banda. As setas indicam linhas que não pertencem a este centro.

O espectro de um fonão mostra um pico dominante à energia de 59 meV e um segundo pico à energia de 120 meV próximo do valor dos modos acústicos da rede do diamante (ver Figura 2.3).

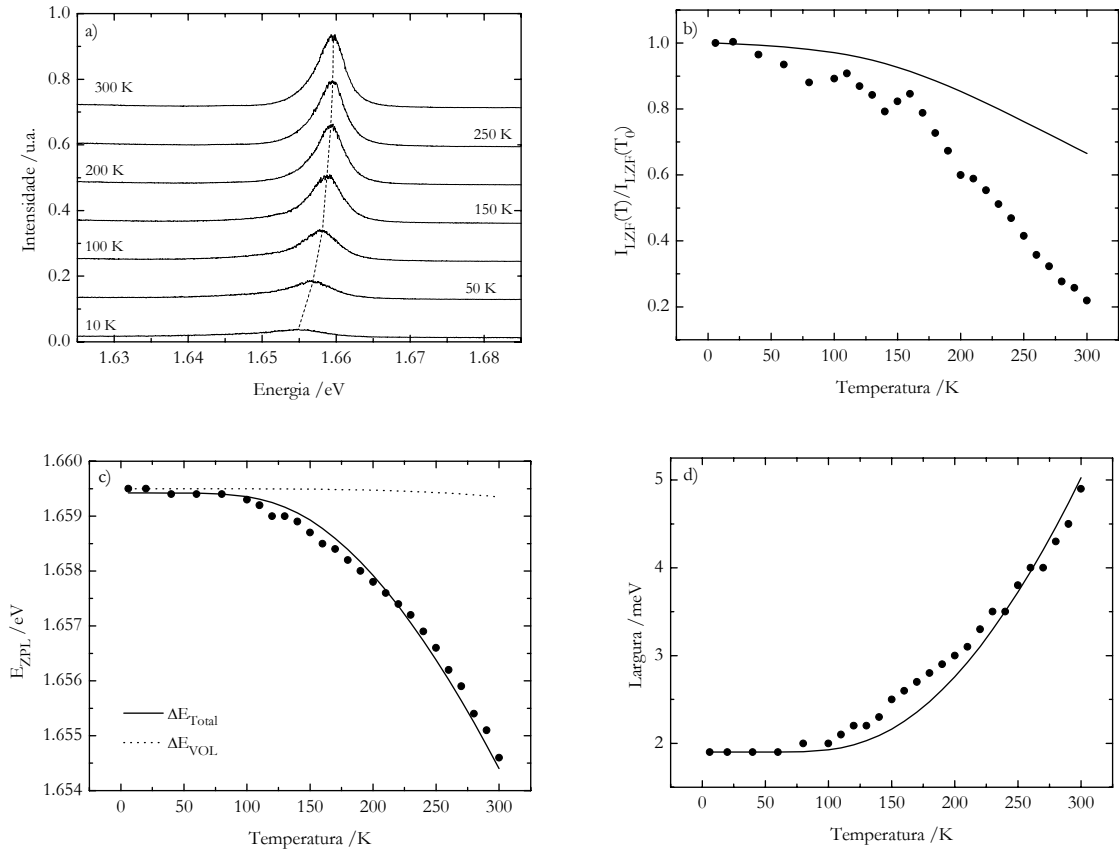


Figura 6.8: Dependência com a temperatura da LZF a 1.660 eV. a) Espectros obtidos a diversas temperaturas; b) intensidade integrada,  $I_{LZF}$ ; (c) energia  $E_{LZF}$  e d) largura lorentziana. Os círculos representam dados experimentais e as linhas a cheio descrevem o modelo utilizado, cujos detalhes se dão no texto. A linha a tracejado representa em a) uma ajuda visual e em c) o desvio da posição da LZF esperado devido à expansão volumétrica da rede  $\Delta E_{VOL}$ .

Na Figura 6.8 mostra-se o estudo da dependência da LZF com a temperatura. Apresentam-se os espectros medidos para algumas temperaturas e a variação, da intensidade integrada, da energia e da largura lorentziana da LZF. As linhas a cheio em (c) e (d) são resultado do ajuste utilizando o modelo de Maradudin (Eq. (2.40) e (2.41) da Sec. 2.4.3). Os cálculos realizados foram em tudo semelhantes aos descritos na Sec. 5.2. A forma do fonão e o valor de  $S_{IHR}$  utilizados foram os mesmos que permitiram a reconstrução da banda vibrônica, que se mostra na Figura 6.7.

A posição em energia e a largura medidas experimentalmente são razoavelmente descritas pelo modelo considerado. Observa-se no entanto que, para temperaturas entre 100 e 200 K, este se afasta dos resultados obtidos. A intensidade integrada da LZF e da banda

vibrónica associada, diminuiu muito rapidamente com a temperatura, o que impediu a medida da intensidade de toda a banda para calcular a intensidade fraccional da LZF e comparar com o modelo do acoplamento linear descrito pela expressão (2.39).

O facto de não se estar a comparar com a intensidade fraccional pode justificar o desacordo entre os resultados experimentais e o previsto pelo modelo de acoplamento linear. A diminuição rápida da intensidade integrada sugere um despovoamento, activado termicamente, do estado excitado inicial da transição.

## 6.4. Estudo do estado excitado

A intensidade da luminescência, para um determinado c.d.o., pode ser estudada em função do tempo decorrido entre a excitação e a detecção. A informação assim obtida permite esclarecer os processos de relaxação electrónicos envolvidos, bem como os mecanismos de recombinação radiativa e não radiativa. Registando espectros completos com atrasos temporais diferentes pode-se ainda identificar transições com tempos de vida diferentes, impossíveis de resolver no espectro estacionário.

### 6.4.1. O tempo de vida da transição

Quando, após se iluminar o cristal, se interrompe a fonte de excitação, a população inicial do estado excitado vai diminuir com o tempo devido à emissão espontânea (SE) e aos processos não radiativos (NR), que conduzem o electrão para o estado relaxado. O decréscimo de população pode então ser descrito por

$$\frac{dn(t)}{dt} = -(R_{SE} + R_{NR}) \cdot n(t) \quad (6.4)$$

onde  $R_{SE}$  e  $R_{NR}$  são as taxas de decaimento dos processos referidos. Como a emissão é um processo aleatório e todos os electrões do cristal, num mesmo estado, têm a mesma probabilidade de relaxar, o resultado é um decaimento exponencial da população do estado excitado. Em experiências de PL resolvida no tempo mede-se a intensidade da emissão,  $I(t)$ , que é proporcional ao número de electrões no estado excitado  $n(t)$  e que é dada por



$$I(t) = I_0 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (6.5)$$

onde  $\tau = (R_{SE} + R_{NR})^{-1}$  é o tempo de vida da transição, definido como o inverso da soma das razões de decaimento de todos os processos que despovoam o estado excitado. Quando o decaimento se deve a um único processo exponencial, o tempo de vida corresponde ao tempo médio em que o electrão se encontra no estado excitado. Registando a intensidade de uma determinada transição em função do tempo decorrido após a excitação é assim possível determinar o tempo de vida do estado excitado. Um método habitualmente utilizado é calcular o declive do gráfico de  $\ln(I/I_0)$  versus  $t$ .

Em diamante são conhecidas várias emissões cujas intensidades não seguem um comportamento exponencial simples como o atrás referido. Nestes casos, é comum presumir que a diminuição da população é o resultado de  $n$  processos, cada um deles com um tempo de vida característico e a expressão anterior toma a forma

$$I(t) = \sum_n I_0^n \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_n}\right) \quad (6.6)$$

É no entanto necessário algum cuidado ao fazer o ajuste dos dados experimentais a funções multi-exponenciais, utilizando o método dos mínimos quadrados, pois a obtenção de valores únicos para os parâmetros  $I_0^n$  e  $\tau_n$  é dificultada devido à sua correlação durante a minimização [222]. De facto, quando tanto os tempos de vida como as respectivas amplitudes são diferentes é possível variar a contribuição de uma parcela para compensar a outra e vice-versa, não afectando o ajuste.

Outro factor que pode falsear o ajuste dos dados experimentais ao modelo é o facto de existirem processos transientes de aniquilação rápida no estado excitado que o despovoem antes da emissão. Neste caso, o despovoamento devido a um decaimento exponencial simples deve ser interpretado pela expressão

$$I(t) = I_0 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau} - \gamma t^{1/2}\right) \quad (6.7)$$

e não pela expressão (6.6) a qual pode, erradamente, conduzir a vários tempos de vida [223]. O parâmetro  $\gamma$  mede a intensidade dos referidos processos de aniquilação.

### 6.4.2. Fotoluminescência resolvida no tempo (TRPL)

As experiências de TRPL foram efectuadas utilizando uma montagem experimental similar à esquematizada na Sec. 4.3, para uma geometria de  $90^\circ$  (9-3-4 na Figura 4.5). O c.d.o. da radiação incidente foi seleccionado, da luz gerada por uma lâmpada pulsada (9) de Xénon com 50W de potência, por um monocromador *Kratos*. O monocromador de detecção era um *Spex 1702/04* em tudo idêntico ao modelo 1704 já descrito anteriormente, ao qual foi acoplado um detector (6) *Hamamatsu C3104* arrefecido a água. Todo o processo de excitação e aquisição era monitorizado e controlado por um sistema computadorizado *Spex PHOSPHORIMETER 1934C*.

Efectuaram-se experiências preliminares, no sentido de identificar eventuais transições com tempos de vida diferentes, que nos espectros estacionários não se apresentassem resolvidas. Para tal, obtiveram-se espectros com atrasos temporais relativamente à excitação, entre 0.1 e 10 ms na amostra H929 à temperatura de 15 K.

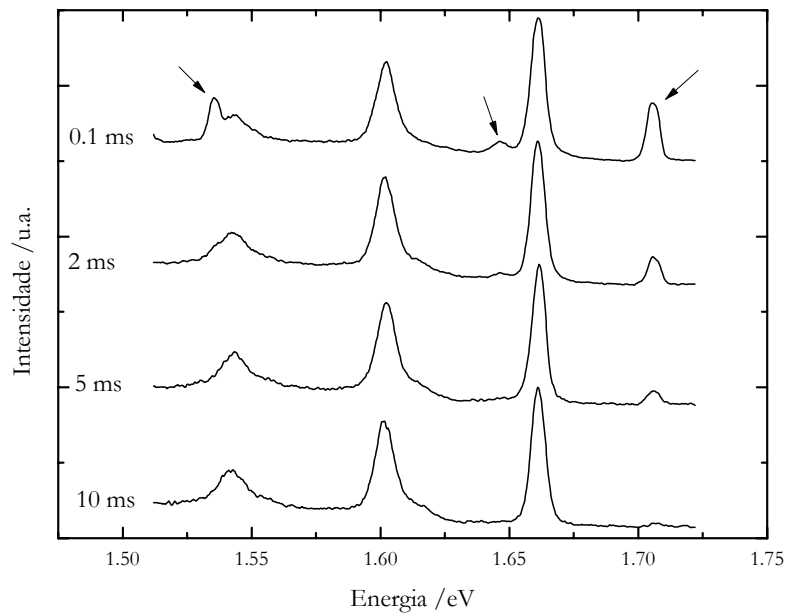


Figura 6.9: Espectros de PL, obtidos à temperatura de 15 K na amostra H929 sob excitação de 500 nm, com atrasos na detecção entre 0.1–10 ms. As setas identificam transições rápidas, que não pertencem ao centro em estudo. Os espectros estão normalizados à intensidade da LZF a 1.660 eV.

Na Figura 6.9 apresentam-se os resultados obtidos, donde se verifica a existência de três transições rápidas, que correspondem aos centros com LZF a 1.535 eV e 1.704 eV e ainda

uma réplica vibrônica da última (identificadas por setas). Estas transições têm um tempo de vida mais curto que o da transição a 1.660 eV e não estão relacionada com o centro em estudo. Os espectros desta figura, obtidos com diferentes atrasos, não mostram o surgimento ou desaparecimento de linhas na mesma posição espectral que a LZF. É no entanto visível a extinção da luminescência da réplica a 1.646 eV do centro com LZF a 1.704 eV.

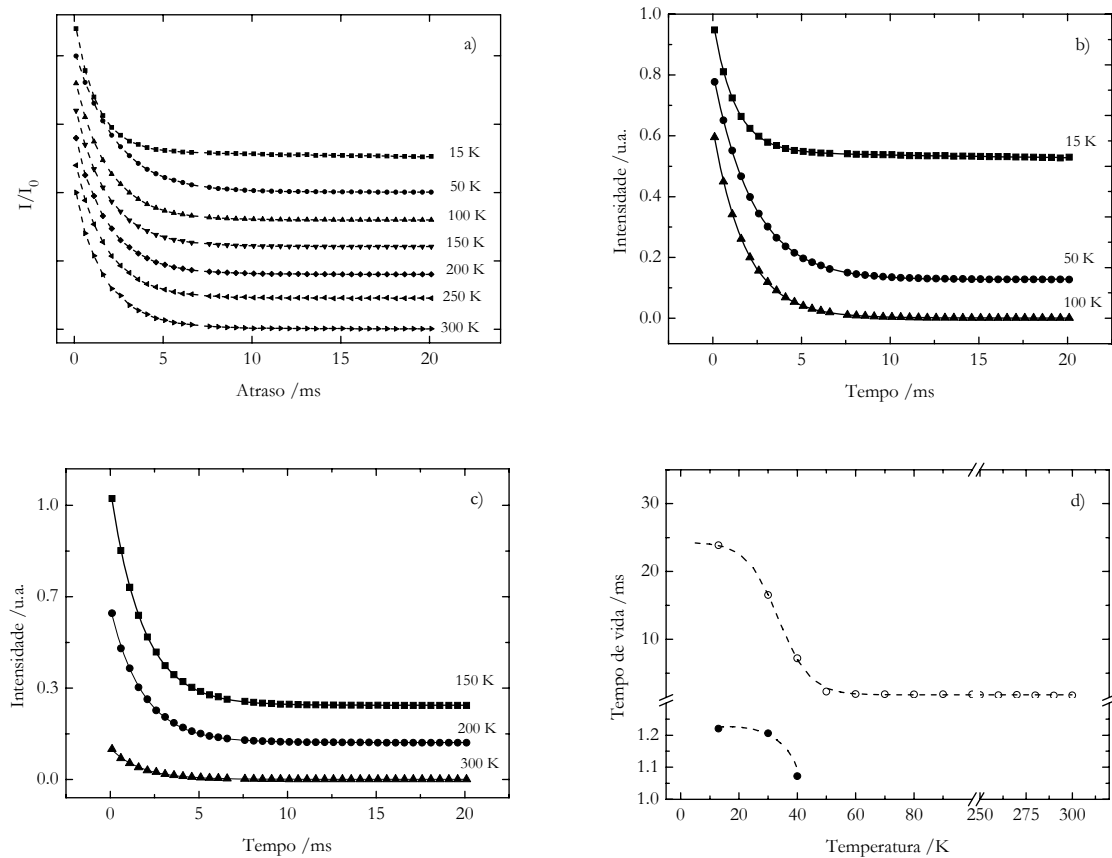


Figura 6.10: Resultados de experiências de PL resolvida no tempo, para a ZPL a 1.660 eV. a) Variação da intensidade da LZF em função do tempo de atraso da detecção para temperaturas entre 15-300 K; b) e c) exemplos do ajuste da variação observada nos tempos de vida, a várias temperaturas ao modelo descrito no texto (linhas a traço contínuo); d) variação do tempo de vida com a temperatura. Todos os resultados foram obtidos na amostra H929 sob excitação pulsada de 500 nm. Os marcadores referem-se aos dados experimentais e as linhas a tracejado em (d) são auxiliares visuais. Em a), b) e c) os espectros foram deslocados na vertical, para uma melhor visualização.

Com o objectivo de estudar os mecanismos de despovoamento do estado excitado e determinar o tempo de vida da transição a 1.660 eV, foi-se estudar a variação da sua intensidade com o atraso temporal da detecção, para diferentes temperaturas de observação entre 15-300 K.

Na Figura 6.10 mostram-se os resultados obtidos, em intervalos de 0.1 ms numa janela temporal de 5 ms, para uma selecção de temperaturas (a). Dos gráficos de  $\ln(I)$  versus  $t$  verificou-se que, para temperaturas inferiores a 50 K (b) os dados experimentais não eram correctamente descritos por um decaimento exponencial simples. Para verificar se este comportamento corresponderia a duas transições genuínas, não resolvidas no espectro, ou se seria o resultado de processos de relaxação rápida do estado excitado, foi-se parametrizar os dados experimentais pelas equações (6.6) e (6.7) que descrevem cada um dos modelos. Uma análise detalhada do ajuste dos dados experimentais a estes dois modelos não permitiu a sua distinção, pelo que se vai assumir o primeiro.

Para cada temperatura, os dados experimentais foram ajustados a funções exponenciais da forma

$$I(t) = I_{\infty} + I_0 \left( a \times e^{(-t/\tau_1)} + (1-a) \times e^{(-t/\tau_2)} \right) \quad (6.8)$$

onde  $I(t)$  se refere à intensidade do sinal da linha a 1.660 eV, medido após um atraso de  $t$  relativamente à excitação,  $I_0$  e  $I_{\infty}$  referem-se respectivamente à intensidade inicial e à intensidade residual ( $t \rightarrow \infty$ ) e  $a$  mede a intensidade relativa da transição com tempo de vida  $\tau_1$ . Para temperaturas superiores a 50 K foi possível utilizar  $a=0$  sendo os dados experimentais correctamente descritos por uma função exponencial simples (Figura 6.10 (c)). O ajuste dos pontos experimentais da componente mais lenta a uma função Boltziana (Figura 6.10 (d)) permitiu obter, por extrapolação, o valor do tempo de vida mais longo como  $24 \pm 9$  ms. Para temperaturas superiores a 100 K o tempo de vida dessa componente estabiliza nos  $1.79 \pm 0.03$  ms. Quanto à componente mais rápida, a baixa temperatura, o tempo de vida foi estimado em  $1.2 \pm 0.1$  ms. Este valor aproxima-se demasiado dos limites de detecção do equipamento utilizado (cerca de 1 ms) pelo que o resultado numérico obtido deve ser entendido como uma mera estimativa.

A observação de dois tempos de vida a baixa temperatura – um possivelmente inferior a 1 ms e outro da ordem das dezenas de ms – deve ser considerada com bastante cautela. A fraca potência da lâmpada pulsada usada determinou a utilização de “slits” muito abertas que reduziram substancialmente a resolução espectral possível de obter com o equipamento

utilizado. Por exemplo, a réplica da LZF a 1.704 eV poderá ser a responsável pela detecção desta componente rápida a baixas temperaturas, já que a sua posição é suficientemente próxima da LZF em estudo (cerca de 6 nm).

Infelizmente, não foi possível prosseguir e aprofundar os resultados obtidos, uma vez que o controlador *PHOSPHORIMETER 1934C* avariou e não foi exequível a sua reparação ou substituição em tempo útil.

Ainda assim, e com todas as reservas já colocadas, os resultados obtidos sugerem a existência de uma componente lenta, cujo tempo de vida, à temperatura ambiente, é de  $\sim 1.8$  ms, responsável pela emissão observada a 1.660 eV. Valor idêntico (1.1 ms) tinha sido anteriormente reportado para o mesmo centro [198].

## 6.5. Conclusões

O comportamento da LZF a 1.660 eV, sob compressões uniaxiais, pode ser descrito considerando uma transição, entre estados  $A$  e  $B$ , induzida num dipolo eléctrico que se situa no plano perpendicular à direcção de simetria principal [110], orientado segundo um ângulo de  $70 \pm 10^\circ$  relativamente ao eixo [001], de um defeito cuja estrutura possui simetria monoclinica I.

O valor da dureza do centro,  $\nu = 3 \text{ Pa}^{-1}$ , é idêntico ao observado no centro 1.693 eV ( $\nu = 3 \text{ Pa}^{-1}$ ) associado a complexos de Ni, N e lacunas [163] que formam uma estrutura plana.

A transição a 1.660 eV não é observada em Abs, logo o estado fundamental deve-se encontrar acima do nível de Fermi, ou a transição é proibida em Abs. Esta última hipótese é compatível com o tempo de vida longo ( $\sim 1.8$  ms), deduzido na Sec. 6.4.2 que é característico de transições proibidas por spin.

Mostrou-se que a LZF é precursora duma banda vibrónica, dominada no espectro óptico por réplicas de 59 meV e 120 meV. Com este pressuposto foi possível reconstruir a forma do espectro, utilizando o modelo do acoplamento linear a modos totalmente simétricos. A distribuição de frequências destes modos não permitiu simular correctamente os dados experimentais da variação da temperatura, sugerindo que o mecanismo de povoamento do

estado excitado poderá estar a variar com a temperatura ou que processos não radiativos passam a competir com a emissão a 1.660 eV.

O modo de 59 meV é semelhante ao envolvido no centro com LZF a 2.242 eV, discutido no Cap. 5 e a análise que foi efectuada na Sec. 5.4, sugerindo à existência de átomos pesados como por exemplo Ni, é igualmente válida para este caso.

À temperatura a que este diamante foi recozido (1600 °C) o processo de agregação do azoto já se iniciou. Das medidas de IR estimou-se que existam cerca de 250 ppm de átomos de azoto na forma  $N_A$  contra cerca de 100 ppm na forma isolada. Um modelo estrutural que envolva N, e apresente simetria  $C_2$  é, por exemplo, um átomo de Ni ou C em posição intersticial num ambiente octaédrico em que os quatro átomos de C, em seu redor, contidos no plano [110], tenham sido substituídos por átomos de N. Esta hipótese carece de confirmação e por EPR não foram observados, nestes diamantes, centros de simetria  $C_2$ .

## *Capítulo 7*

### **O centro 2.429 eV**

No espectro de Abs do diamante recozido acima de 1600 °C observa-se uma linha à energia de 2.429 eV (a linha “*b*” da Tabela 4.3 e Figura 4.7). Foi sugerido que esta seria a LZF de uma progressão vibrónica com réplicas separadas de 50 meV (linhas *j*, *k*, *l* das referidas tabela e figura) [43]. O seu comportamento com o aumento da temperatura de recozimento é semelhante às outras linhas do grupo 2 e não é observada em PL nenhuma transição à mesma energia. No entanto, o espectro de PLE, monitorada a 746 nm, reproduz o espectro de Abs deste centro [191].

Com objectivo de esclarecer a origem do centro e a sua relação com o defeito 1.660 eV (Cap. 6) efectuaram-se diversas experiências de caracterização óptica. Neste capítulo, relatam-se os resultados de experiências de Abs, onde se estudou o comportamento da LZF sob compressões uniaxiais e com a variação da temperatura e determinou-se a simetria da transição e a forma da banda vibrónica. Para investigar a relação com o centro estudado no capítulo anterior efectuaram-se experiências de PLE onde se confirmaram as observações relatadas [191] e propõe-se um modelo que explica essa relação.

#### **7.1. Determinação da simetria**

Seguindo uma metodologia, em tudo em idêntica à já exposta nos capítulos anteriores, aplicaram-se compressões uniaxiais, nas amostras H929 e H931, recozidas a 1600 °C, segundo as três direcções de simetria principais do cristal. Para cada uma delas, foi registado o espectro de Abs da LZF para polarizações paralela ( $\pi$ ) e perpendicular ( $\sigma$ ) à tensão aplicada. Os espectros obtidos apresentam-se na Figura 7.1.

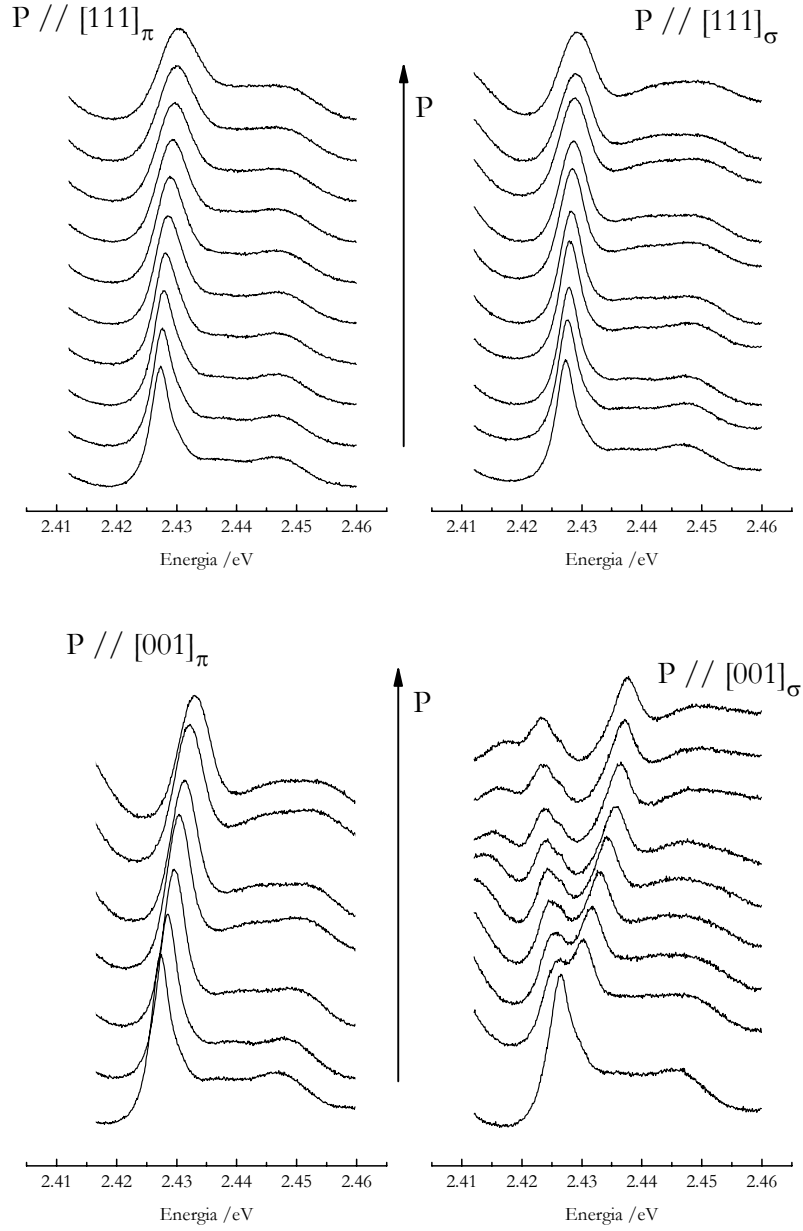


Figura 7.1: Espectros de Abs da LZF do centro 2.429 eV sob compressão uniaxial  $P$  segundo as direcções  $[111]$  e  $[001]$ . Os espectros foram registados a 80 K com luz polarizada paralela ( $\pi$ ) e perpendicularmente ( $\sigma$ ) à compressão (continua).



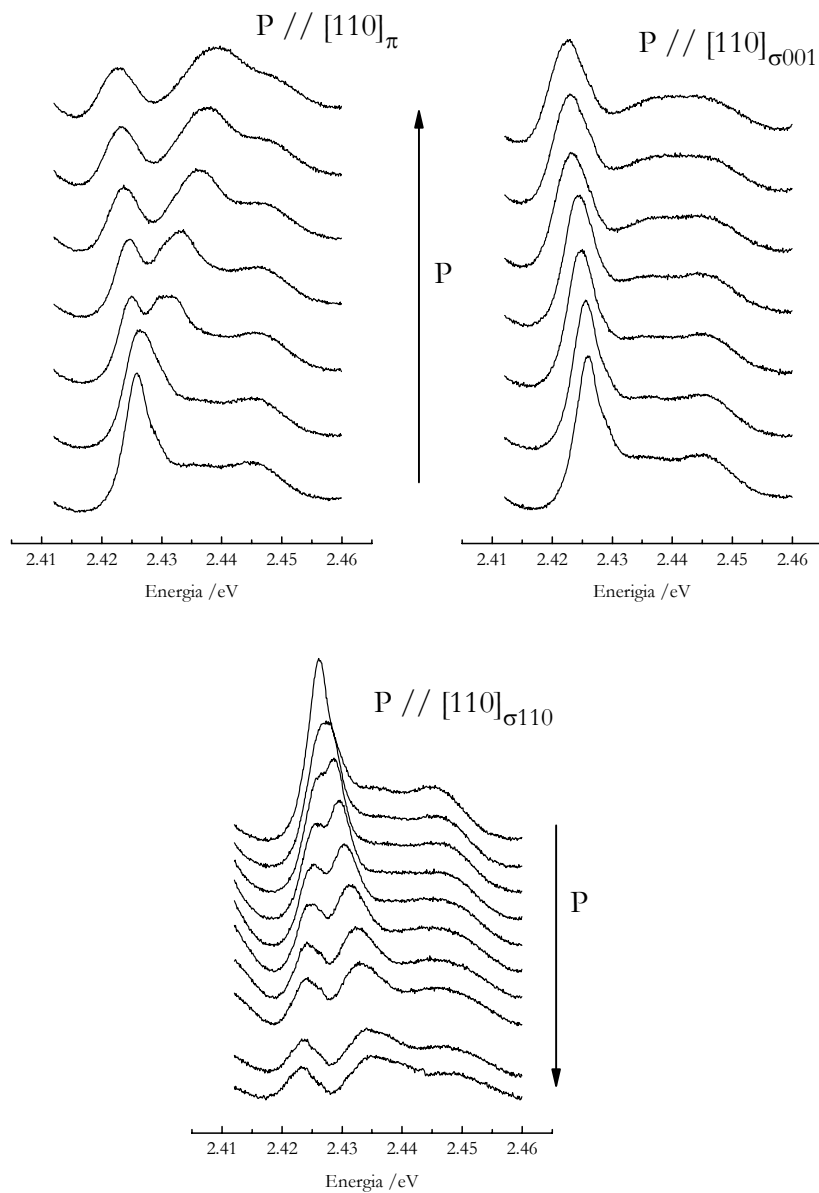


Figura 7.1 (continuação): Espectros de Abs da LZF do centro 2.429 eV sob compressão uniaxial  $P$  segundo a direcção  $[110]$ . Os espectros foram registados a 80 K com luz polarizada paralela ( $\pi$ ) e perpendicularmente ( $\sigma_{001}$  e  $\sigma_{1\bar{1}0}$ ) à compressão.

A LZF em estudo encontra-se sobreposta a outras linhas existentes na mesma região do espectro. Uma análise detalhada, usando espectros obtidos na segunda ordem do espectrómetro, da evolução com a temperatura e tensões uniaxiais aplicadas, permitiu diferenciar a LZF da estrutura de fundo constituída por réplicas das linhas  $e$ ,  $f$  e  $g$  (ver Tabela 4.3 e Figura 4.7). Para minorar este problema obtiveram-se espectros estendidos à zona que incluía o primeiro fonão, observado à energia de 2.478 eV. Se a transição ocorrer entre estados electrónicos não degenerados, acoplados a modos de vibração totalmente simétricos, o comportamento sob tensão da réplica vibrónica deverá ser idêntico ao da LZF. Como a largura desta réplica é relativamente pequena (cerca de 7 meV) e na sua proximidade apenas se observa a LZF do centro H3 (a 2.467 eV), foi possível observar os desdobramentos devidos à aplicação da compressão uniaxial. Apesar da existência da LZF do centro H3, e desta também se desdobrar com comportamento conhecido [212], a identificação das componentes pertencentes ao centro em estudo tornou-se mais clara.

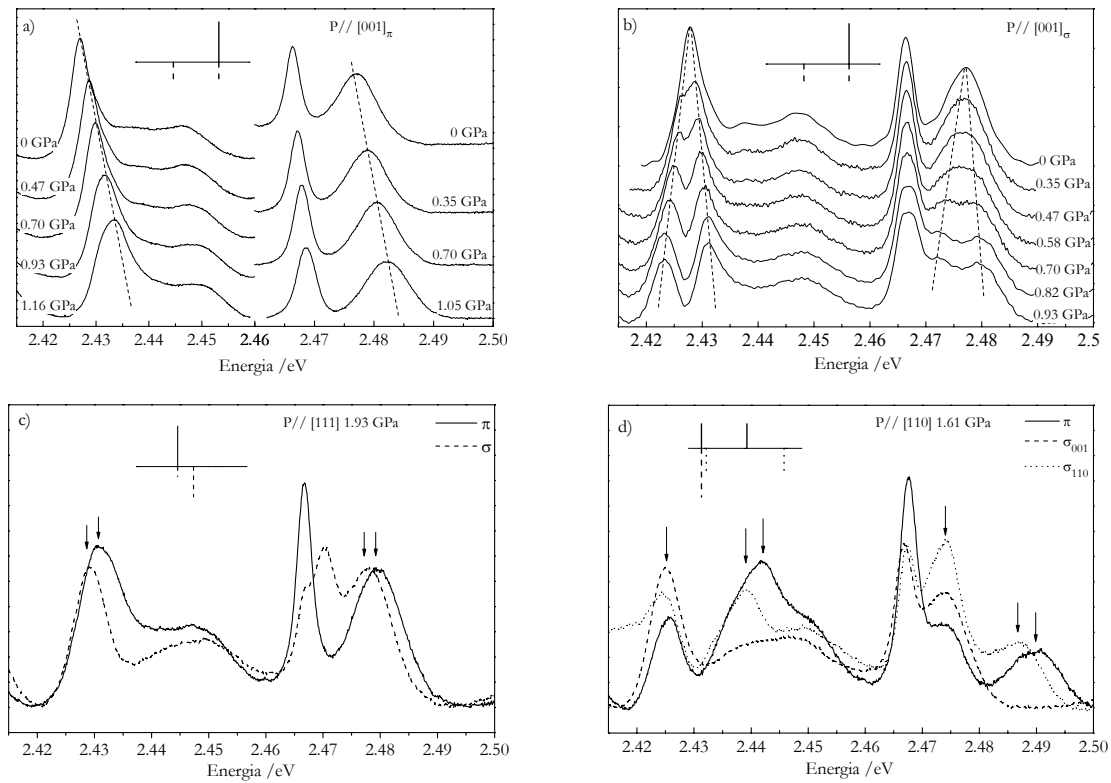


Figura 7.2: Espectros de Abs do centro 2.429 obtidos sob tensão uniaxial  $P$ , à temperatura de 80 K. Em (a) e (b) as linhas a traço interrompido são simples auxiliares visuais. As setas em (c) e (d) apontam para as componentes do centro em estudo.

Na Figura 7.2 resumem-se os resultados obtidos, para as várias direcções de compressão. Em inserção, mostra-se o desdobramento esperado para uma transição electrónica num defeito de simetria rômbrica I. Para compressões segundo [001] a linha desdobra-se em duas componentes, ambas observadas para a polarização  $\sigma$ . Na direcção [111] a linha desdobra-se também em duas componentes. Nos espectros experimentais não é claro o desdobramento, mas este é revelado pelo alargamento da linha nos espectros das polarizações  $\pi$  e  $\sigma$  tanto para a LZF como para o fonão. Segundo a direcção [110] o padrão de desdobramento é mais complexo mas podem-se observar três componentes distintas quando se consideram as diferentes polarizações.

Para tensões inferiores a 1 GPa, a energia das várias componentes tem um comportamento linear na tensão (Figura 7.3) e a intensidade total da LZF mantêm-se constante, pelo que não existe indicação de interacções induzidas pela compressão com outros estados electrónicos próximos. O padrão de desdobramento observado é compatível com uma transição dipolar eléctrica num defeito rômbrico I, entre estados electrónicos que se transformam como as representações irreduzíveis ( $A_1 \leftrightarrow B_1$ ) ou ( $A_2 \leftrightarrow B_2$ ) do grupo pontual  $C_{2v}$ . A simetria é idêntica à do centro com LZF a 2.242 eV estudada na Sec. 5.1.1. As taxas de desvio calculadas para as componentes, assim como as respectivas intensidades relativas, comparadas com as obtidas experimentalmente, são as apresentadas na Tabela 7.1.

Direcção de compressão	Taxa de desvio	Intensidades relativas			
		Calc.		Exp.	
		E//P	E $\perp$ P	E//P	E $\perp$ P
001	$k_1$	0	1	0.0	1.0
	$k_2$	2	1	2.0	1.0
111	$(k_1+2k_2-2k_3)/3$	4	1	4.0	1.0
	$(k_1+2k_2+2k_3)/3$	0	3	0.0	3.0
110	$k_2+k_3$	1	0 : 0	1.0	0.0 : 0.0
	$k_2-k_3$	0	0 : 1	0.0	0.0 : 1.0
	$(k_1+k_2)/2$	1	2 : 1	1.0	2.0 : 1.0

Tabela 7.1: Taxas de desvio e respectivas intensidades relativas das componentes do desdobramento da LZF do centro 2.429 eV. Os valores foram calculados segundo o modelo descrito no texto. A notação utilizada é idêntica à da Tabela 5.1.

Para se compararem os resultados experimentais com as previsões teóricas do modelo, reconstruíram-se os espectros obtidos, para cada valor de pressão aplicada, utilizando o método descrito na Sec. 5.1.1. As taxas de desvio foram obtidas por ajuste dos desdobramentos observados a funções lineares na tensão. Comparando o declive assim obtido com as expressões da segunda coluna da Tabela 7.1 obtiveram-se, por minimização dos desvios quadrados, os seguintes valores para os parâmetros de Kaplyanskii [62]:

$$\begin{aligned} k_1 &= -8.4 \text{ meV / GPa} \\ k_2 &= +5.1 \text{ meV / GPa} \\ k_3 &= +1.1 \text{ meV / GPa.} \end{aligned} \quad (7.1)$$

Nos cálculos efectuados excluíram-se os valores experimentais obtidos para tensões superiores a 1 GPa. Os valores calculados foram utilizados para estimar o desvio da LZF em função da tensão aplicada. Na Figura 7.3 mostra-se a comparação com os resultados experimentais.

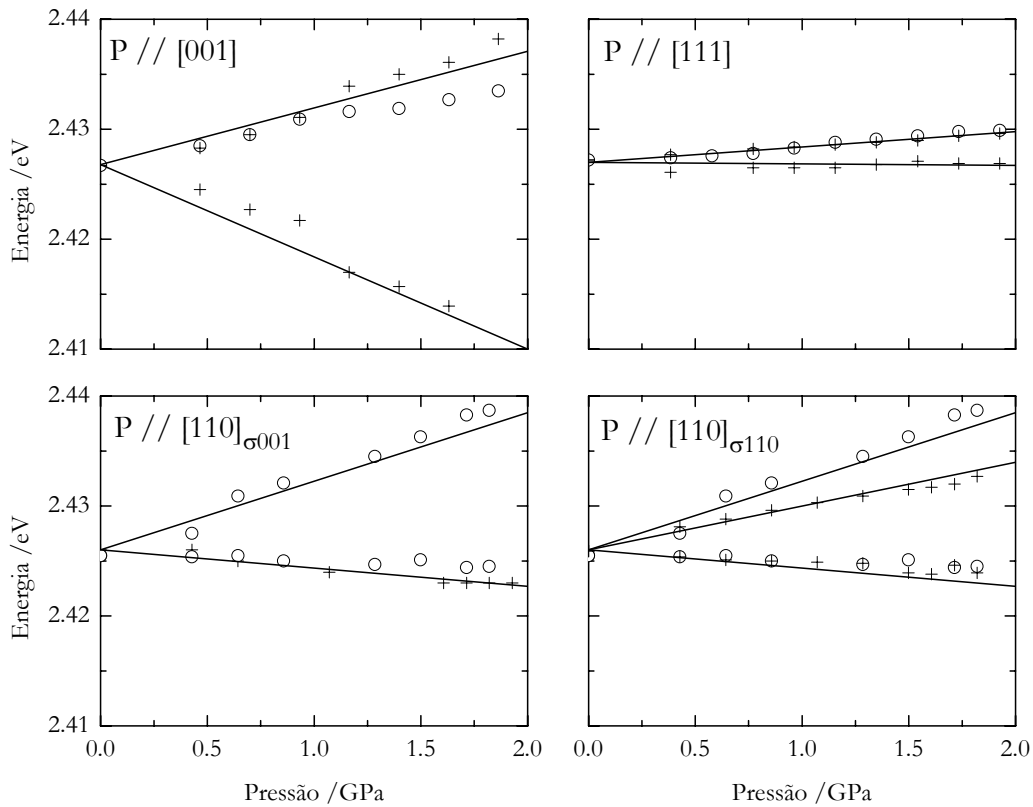


Figura 7.3: Comparação entre os valores obtidos experimentalmente (marcadores) e os calculados (linhas a cheio), da posição em energia da LZF do centro 2.429 eV, para cada direcção de compressão e respectiva polarização. Os círculos  $\circ$  e as cruzes  $+$  identificam os valores experimentais, respectivamente para as polarizações paralela ( $\pi$ ) e perpendicular ( $\sigma$ ) à direcção de compressão.

Para as direcções de compressão segundo  $[001]$  e  $[110]$ , tanto o número de componentes observadas como a sua intensidade relativa, está de acordo com o modelo, para todos os valores de pressão aplicados. À semelhança do centro com LZF a 2.242 eV (Sec. 5.1.1), também aqui se verifica que no caso da compressão segundo  $[111]$ , os dados experimentais apenas permitem identificar claramente uma componente segundo  $\sigma$  e outra segundo  $\pi$ . Ora, o modelo prevê que a LZF se desdobre em duas componentes, ambas visíveis na polarização  $\sigma$ , com intensidades na razão de 3:1, mas só uma destas será visível para a polarização  $\pi$ . No caso presente o desdobramento das linhas é muito pequeno pelo que não é possível resolvê-las para a polarização  $\sigma$ . Contudo a largura da linha observada para esta polarização é bastante superior à da polarização  $\pi$ , indicando a possível existência de duas componentes em vez de uma. A simulação do perfil da linha, admitindo que estas componentes têm a intensidade prevista pelo modelo, reproduz correctamente os resultados experimentais.

Os resultados obtidos sugerem que a LZF a 2.429 eV é a uma transição dipolar eléctrica, que ocorre num centro de simetria rômica I ( $C_{2v}$ ), entre estados não degenerados, que se transformam como  $A_1$  e  $B_1$  (ou  $A_2$  e  $B_2$ ).

O parâmetro de dureza “ $\beta$ ” deste centro, é de  $3.5 \text{ Pa}^{-1}$  pelo que se pode considerar que não é um centro duro.

## 7.2. Propriedades vibrónicas

O espectro de Abs, obtido a baixa temperatura, mostra uma LZF a 2.429 eV, com uma largura inferior a 3 meV, acompanhada por três réplicas separadas de  $\sim 50$  meV. Espectros obtidos em diversas amostras e em diferentes fases do recozimento confirmaram esta estrutura para a banda vibrónica. O primeiro fonão aparece bem definido a 49 meV da LZF com uma largura de cerca de 7 meV. Da razão entre as intensidades medidas do primeiro fonão e da LZF estimou-se um factor de Huang-Rhys de  $1.8 \pm 0.2$ .

Assumindo que a interacção dominante entre os electrões do defeito e a rede é linear nas coordenadas de vibração, a banda vibrónica pode ser estimada a partir da probabilidade de emissão de um fonão com energia  $\hbar\omega$ . Como se estabeleceu na secção anterior a transição

dá-se entre estados electrónicos não degenerados, pelo que o acoplamento só é possível a modos de vibração totalmente simétricos. A baixas temperaturas ( $k_B T \ll \hbar \omega$ ), é possível utilizar a teoria descrita na Sec. 2.3, para reconstruir a banda vibrónica, conhecendo  $S_{HR}$  e a forma do primeiro fonão. A Figura 7.4 mostra esta reconstrução, onde a forma do fonão utilizada (exibida na inserção da figura) foi estimada a partir dos espectros experimentais a baixa temperatura. Por tentativa e erro, comparando os resultados com o espectro experimental, obteve-se  $S_{HR} = 2.2$ . A diferença entre este valor e o obtido experimentalmente, deve-se à dificuldade em separar correctamente a LZF da absorção de fundo, sendo de esperar que o valor experimental tenha sido obtido por defeito.

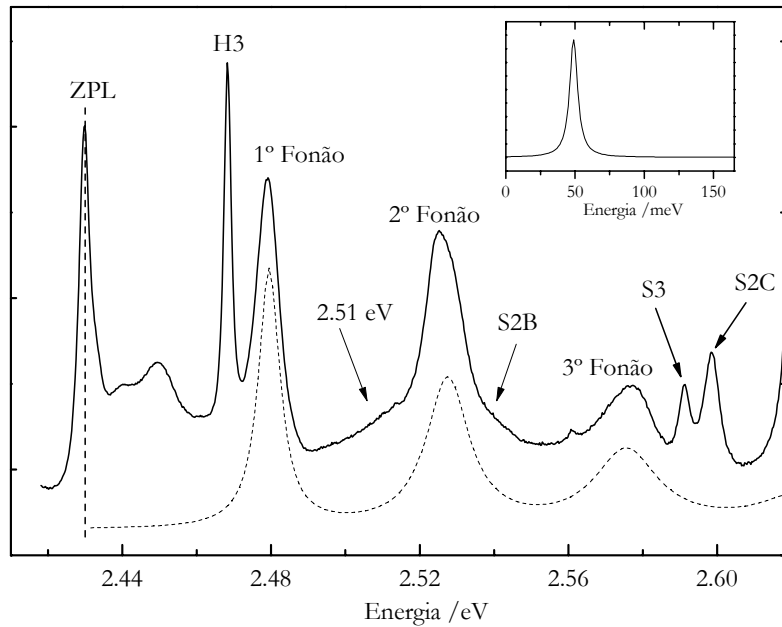


Figura 7.4: Reconstrução da banda vibrónica do centro 2.424 eV. A linha contínua representa o espectro experimental, obtido a 15 K na amostra H931, e a linha a tracejado a reconstrução baseada na teoria descrita no texto. Em inserção mostra-se a distribuição de modos de vibração, utilizada nos cálculos.

A acentuada assimetria na zona do segundo fonão deve-se presumivelmente à absorção do centro 2.51 eV. Sobreposto com esta réplica estará ainda a componente S2B do centro S2, uma vez que a componente S2C é nitidamente observada em Abs, no espectro apresentado.

Na Figura 7.5 mostra-se o comportamento da LZF em função da temperatura da amostra.

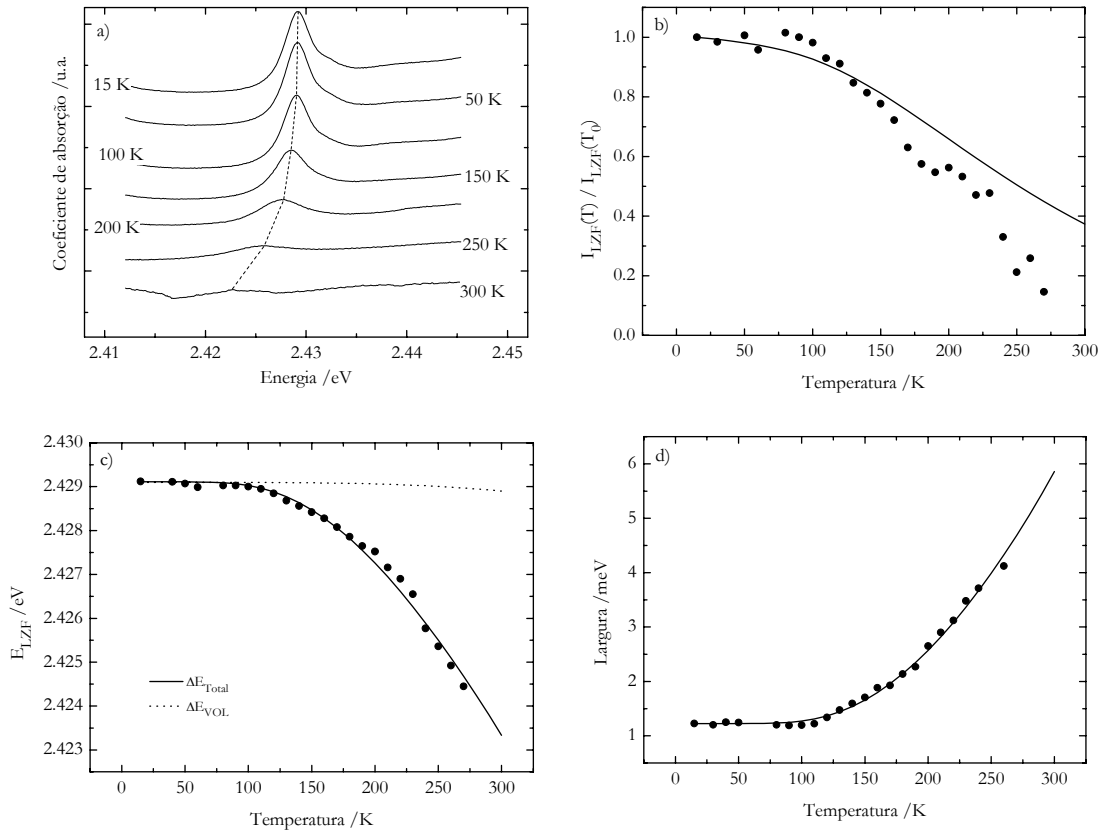


Figura 7.5: Dependência com a temperatura da LZF a 2.429 eV. a) Espectros obtidos a diversas temperaturas; b) intensidade integrada  $I_{LZF}$ ; c) energia  $E_{LZF}$  e d) largura lorentziana. Os círculos representam dados experimentais e as linhas a cheio as respectivas previsões teóricas no âmbito do modelo de Maradudin. A linha a tracejado representa em a) uma ajuda visual e em c) o desvio da posição da LZF esperado devido à expansão volumétrica da rede.

À semelhança do que aconteceu com os centros estudados nos capítulos anteriores observa-se um desvio da posição da LZF para energias inferiores com o aumento da temperatura, acompanhado por um alargamento da linha. Na Figura 7.5 (c) e (d) mostra-se o melhor ajuste aos dados experimentais, utilizando as Eqs. (2.41) e (2.42) da Sec. 2.3.2 e o mesmo espectro de um fonão que foi usado na reconstrução da banda vibrónica.

O modelo do acoplamento linear (Eq. (2.40)) prevê uma diminuição da intensidade com o aumento da temperatura, menor que a observada experimentalmente. Dada a dificuldade em separar a LZF da absorção de fundo, os erros cometidos na determinação da intensidade integrada da LZF poderão ser significativos. Por outro lado admitiu-se que a intensidade total

da banda vibrónica se manteve constante, não variando com a temperatura, condição para que a razão  $I_{LZF}(T)/I_{LZF}(T_0)$  seja directamente proporcional a  $I_{LZF}(T)/I_{BANDA}(T)$ ..

Dados os constrangimentos experimentais referidos para a medida de  $I_{LZF}(T)$ , parece seguro afirmar que o espectro de um fonão e o  $S_{HR}$  utilizados descrevem correctamente a banda vibrónica do centro 2.429 eV.

## 7.3. Relação com centro 1.660 eV

O espectro de PLE monitorada a 746 nm, mostra um conjunto de linhas idêntico ao espectro de Abs do centro 2.429 eV [191]. Estes resultados foram obtidos em diamantes sintéticos com elevada concentração de azoto. Experiências de PLE realizadas nesta tese, que de seguida se descrevem, confirmaram estes resultados.

### 7.3.1. Excitação da fotoluminescência (PLE)

Numa experiência típica de PL fixa-se o c.d.o. de excitação e detecta-se a emissão em função do seu c.d.o.. Em experiências de PLE fixa-se o c.d.o. da detecção e mede-se a intensidade da luminescência em função do c.d.o. de excitação. As variações observadas vão depender da absorção da luz incidente e dos mecanismos de excitação e relaxação subsequentes. Em condições de excitação ressonante, o povoamento do estado excitado onde a emissão tem origem, resulta de transições internas no defeito seguidas de relaxação e o espectro de PLE é semelhante ao de Abs. A técnica de PLE é particularmente útil quando não se podem realizar experiências de Abs e para a detecção dos estados excitados de energia mais elevada, geralmente não observados por PL devido à termalização.

As experiências de PLE foram efectuadas numa configuração idêntica à utilizada para PL (ver Figura 4.5). A fonte de excitação (9) utilizada, foi uma lâmpada de Xénon de 150 W, ligada a uma fonte estabilizada (*Muller HX-150*). Um monocromador (*Jobin-Yvon TRLAX-180*), colocado à frente da lâmpada, permitia seleccionar o c.d.o. da luz de excitação que incidia na amostra. O monocromador (6) de detecção (*Jobin-Yvon HR-460*) foi fixo na posição espectral



de 746 nm e o sinal medido por um fotomultiplicador *Hamamatsu H928*. A temperatura da amostra foi mantida e controlada por um sistema idêntico ao descrito nas experiências de Abs e PL. Os espectros obtidos foram posteriormente corrigidos da resposta do sistema e da radiação espectral da lâmpada utilizada. Para obter esta última, utilizou-se um fotodetector de Silício (*Thorlabs FDS010*), com sensibilidade espectral conhecida entre os 200 e os 1100 nm.

### 7.3.2. Resultados experimentais

Na Figura 7.6 mostra-se o espectro de PLE monitorada a 746 nm, da amostra H931, obtido à temperatura de 13 K.

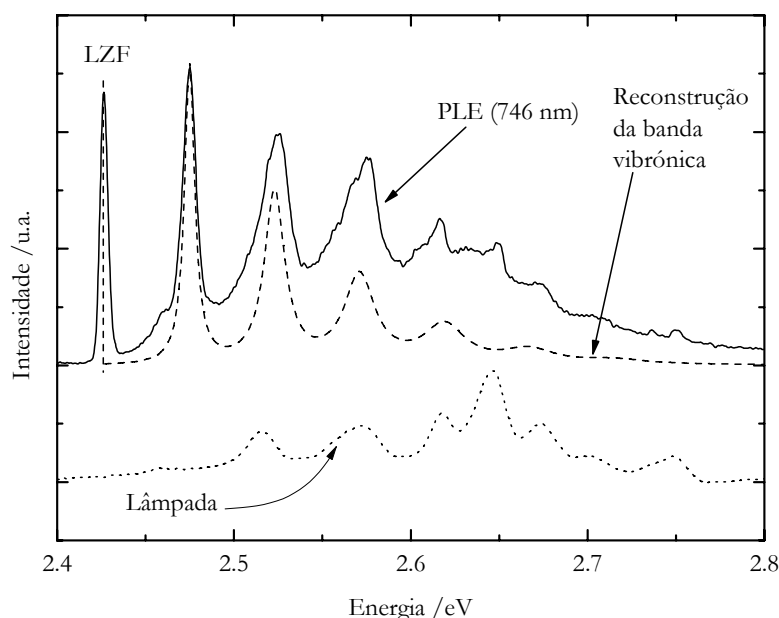


Figura 7.6: Espectro de PLE do centro 1.660 eV (linha contínua), obtido à temperatura de 13 K na amostra H931. Mostra-se igualmente a banda vibrônica simulada do centro 2.429 eV (linha tracejada) calculada na Sec. 7.2 e o espectro da lâmpada de Xe utilizada (linha pontilhada).

A qualidade do sinal medido, quer em termos de resolução quer em termos da relação sinal-ruído não foi a desejada. A fraca intensidade de excitação (conjunto lâmpada de Xe mais monocromador) obrigou à utilização de “slits” muito abertas em ambos os monocromadores. Para piorar a situação, a lâmpada de Xe possui uma série de transições na gama espectral de interesse, que praticamente coincidem com réplicas vibrônicas do centro em estudo (Figura 7.6). Todos estes factores tornaram impossível estudar a variação do espectro de PLE em função da temperatura da amostra.

A estimativa do valor de  $S_{HR}$  calculado pela razão entre as intensidades da LZF e do primeiro fonão (as duas linhas espectrais menos afectadas pela entrada de luz directa) é de  $2.1 \pm 0.2$ , pelo que é comparável ao valor de  $S_{HR}=2.2$ , obtido na secção anterior. Na Figura 7.6 compara-se o espectro de PLE com a reconstrução da banda vibrónica efectuada na Sec. 7.2.

## 7.4. Conclusões

As características exibidas pela absorção a 2.429 eV, são consistentes com uma transição dipolar eléctrica entre estados electrónicos que se transformam como as representações  $A_1$  e  $B_1$  (ou  $A_2$  e  $B_2$ ) do grupo pontual  $C_{2v}$ , num defeito de simetria rômbica I.

O parâmetro de dureza  $\chi$  calculado para este centro, é de  $3.5 \text{ Pa}^{-1}$ , pelo que se pode considerar que não é um centro duro, apontando para a eventual presença de lacunas na estrutura do defeito.

A forma da banda vibrónica e o comportamento da LZF em função da temperatura, são compatíveis com o acoplamento linear a modos independentes totalmente simétricos. A progressão vibrónica exhibe várias réplicas separadas de 49 meV e o factor de Huang-Rhys medido foi  $S_{HR}=2.2$ . A energia de vibração indica um modo quase localizado, que de acordo com a análise efectuada na Sec. 5.4, sugere a participação de um átomo com massa muito superior à dos átomos da rede, como por exemplo Ni, na constituição do defeito.

A banda vibrónica, com LZF a 1.660 eV é observada em experiências de PL nesta amostra, não sendo contudo observada em Abs (ver Cap. 6). Pelo contrário a banda vibrónica com LZF a 2.429 eV é observada em absorção mas não se detecta em luminescência. Contudo, estes dois sinais devem estar relacionados pois o espectro de PLE da banda 1.660 eV corresponde ao espectro de absorção da banda 2.429 eV. Foi por isso proposto que ambas as transições ocorrem num mesmo defeito [191]. Um modelo simples seria considerar um estado fundamental (F) comum e dois estados excitados,  $E_1$  e  $E_2$ . A transição do estado fundamental para o estado excitado de maior energia  $E_2$ , corresponde à absorção de um fóton com energia  $\sim 2.429 \text{ eV}$ , sendo proibida a transição de F para o estado excitado de mais baixa energia  $E_1$ . Após a excitação ter-se-ia uma relaxação rápida de  $E_2$  para  $E_1$ , seguida da emissão de um fóton com energia de 1.660 eV. Como se viu no capítulo anterior, o tempo de vida

medido para esta transição é longo, cerca de 1.8 ms, característico de transições proibidas por spin.

Este modelo simples tem contudo um problema. As experiências de tensão uniaxial indicam que a transição 1.660 eV ocorre num defeito com simetria monoclinica I e que a banda 2.429 eV corresponde a transições internas num defeito com simetria rômica I. Ou seja, as transições ocorrem em defeitos diferentes. Assim sendo, tem-se de admitir a existência de um processo de transferência de energia entre os dois centros. Neste processo existirão os seguintes passos (ver Figura 7.7): (1) absorção de um fóton de energia  $E_0 \sim 2.429$  eV seguida de relaxação rápida ( $\sim 10^{-13}$  s) da rede que rodeia o defeito. A energia electrónica disponível reduz-se para  $E_1 < E_0$ ; (2) transferência da energia  $E_1$  para o outro centro; relaxação deste reduzindo a energia electrónica disponível para  $E_2 < E_1$  e (3) emissão de um fóton com energia  $E_2 \sim 1.660$  eV. A relaxação requer um tempo da ordem de  $\geq 10^{-13}$  s, e a emissão um tempo de  $10^{-8}$  s ou superior se a transição é proibida. Neste modelo é claro que o segundo centro funciona como uma trapa para a energia de excitação electrónica, e como  $E_2 < E_0$ , a energia permanece no segundo centro não sendo transferida de volta ao primeiro. A probabilidade de transferência de energia depende da natureza da interacção, podendo ser do tipo dipolo-dipolo ou outra, e da separação entre os dois centros. Isto tem como consequência que os dois centros deverão ter concentrações suficientemente elevadas se estiverem aleatoriamente distribuídos na amostra, ou então, que devido ao processo de crescimento e de tratamento térmico, os dois centros se formam na imediata vizinhança um do outro.

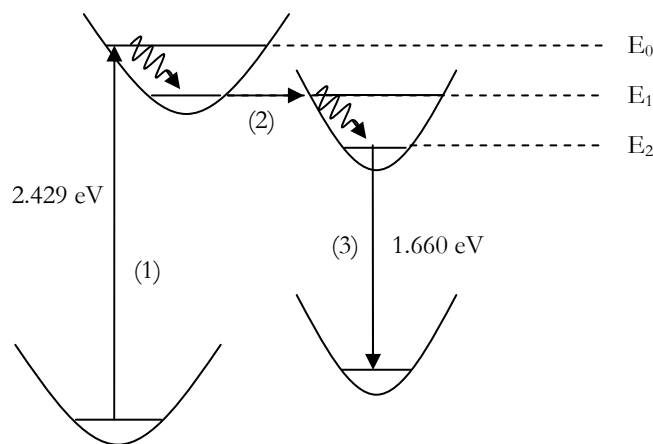


Figura 7.7: Diagrama de níveis de energia envolvidos nas transições observadas em Abs (centro 2.429 eV) e PL (centro 1.660 eV).



## *Capítulo 8*

### **Conclusões**

Estudaram-se vários centros ópticos observados em diamantes sintéticos crescidos pelo método da temperatura e pressão elevadas, usando níquel como solvente/catalizador, após tratamentos térmicos a alta pressão e temperatura

O estudo pretendia estabelecer possíveis relações entre estes centros ópticos e os vários centros magnéticos observados nas mesmas amostras, nas mesmas condições de recozimento. Para tal fez-se analisou-se a simetria de alguns dos centros em ordem a avaliar a compatibilidade dos mesmos. Investigou-se ainda as relações entre os diferentes centros em função da temperatura de recozimento. Na gama de temperaturas do recozimento dá-se a agregação do azoto. O azoto substitucional simples, que é a impureza predominante nestes diamantes após o crescimento, agrega-se em pares, dando origem a um novo defeito constituído por dois átomos de azoto substitucionais em posições de vizinhos mais próximos. A alteração da concentração do azoto substitucional simples altera significativamente a posição do nível de Fermi e o estado de carga dos defeitos. Os estudos efectuados procuraram assim relacionar também os diferentes centros ópticos entre si e os possíveis mecanismos de transferência de carga entre eles.

Estudaram-se com mais detalhe três dos centros ópticos com características transientes, isto é, que aparecem após o recozimento a 1600 °C mas desaparecem após recozimentos a temperaturas de 1900-2000 °C.

O centro de absorção 2.242 eV é caracterizado por uma banda vibrónica com linha de zero fonões à energia de 2.242 eV. Mostrou-se que a banda vibrónica é devida ao acoplamento dos estados electrónicos não degenerados do defeito a modos de vibração da rede, independentes e totalmente simétricos. A grandeza deste acoplamento, medida pelo factor de Huang-Rhys é de  $S_{HR}=0.9$ . Mostrou-se que a forma da banda vibrónica e o comportamento da LZF em função da temperatura são explicados convenientemente em termos do acoplamento linear e quadrático a um modo predominante à energia de 55 meV. Um modo de tão baixa energia numa região em que a densidade de modos da rede é também baixa, sugere uma ressonância associada à vibração de um átomo com massa muito superior à massa dos iões da rede. Modos de baixa energia ~60 meV são característicos das bandas vibrónicas observadas

em diamantes sintéticos crescidos na presença de níquel, pelo que a presença destes modos sugere que o níquel entra na constituição do defeito onde ocorrem as transições.

Experiências de absorção sob compressão uniaxial permitiram determinar a simetria do defeito. Os efeitos da tensão no comportamento da LZF são compatíveis com uma transição dipolar eléctrica entre estados que se transformam como as representações irreduzíveis  $A_1$  e  $B_1$  (ou  $A_2$  e  $B_2$ ) do grupo pontual  $C_{2v}$ , num defeito de simetria rômica I. Das taxas de desvios obtidas verifica-se que o centro não é duro, possuindo um parâmetro de dureza  $\nu=1.2 \text{ Pa}^{-1}$ . Este valor é semelhante ao de uma outra absorção, detectada imediatamente após o crescimento, com LZF a 1.885 eV, anteriormente relacionada com a existência de complexos de níquel e azoto.

A evolução da intensidade integrada da LZF, com a temperatura de recozimento, mostra que o centro surge quando a agregação do azoto já se iniciou, extinguindo-se para temperaturas mais elevadas, quando os centros de EPR devidos ao  $\text{Ni}_s$  e ao  $\text{N}^0$  deixam de ser detectados.

O centro exhibe comportamento fotocromico. O estudo dos processos de geração e extinção do centro, em função da temperatura e do tempo de iluminação, mostraram a existência de um processo termicamente activado que o extingue, cujas temperatura característica e energia de activação são respectivamente de 350 K e de 96 meV. Com base na informação obtida por espectroscopia óptica e por foto-EPR nas mesmas amostras, propõe-se um modelo que explica os resultados experimentais, considerando que a absorção ocorre a partir de um nível dador próximo da banda de condução. A iluminação do cristal com luz de comprimento de onda adequado para que ocorra a fotoionização do  $\text{Ni}_s^-$  e/ou do  $\text{N}^0$  vai libertar electrões na banda de condução, parte dos quais são de seguida capturados pelo defeito. A captura ocorre por tempos suficientemente longos para se poder detectar a absorção, mas aumentando a temperatura da amostra observa-se o despovoamento do defeito por excitação para a banda de condução.

Os estudos do centro de fotoluminescência com ZPL a 1.660 eV mostraram que esta emissão ocorre num defeito de simetria monoclinica I ( $C_2$ ) e corresponde a uma transição entre estados  $A$  e  $B$ , por dipolo eléctrico sigma cujo eixo principal de simetria faz um ângulo de  $70 \pm 10^\circ$  relativamente ao eixo  $[001]$ . A forma da banda vibrónica e o comportamento da LZF em função da temperatura foram explicados em termos do modelo de Maradudin para o acoplamento electrão-rede. Os modos dominantes da banda de um fonão ocorrem às energias de 59 meV (modo principal) e 120 meV (modo secundário) e a grandeza do acoplamento é de

$S_{HR}=1.3$ . A presença do modo a 59 meV sugere que o Ni está envolvido na composição do defeito.

O longo tempo de vida medido para a emissão ( $\sim 1.8$  ms) é típico de transições proibidas por spin, sendo eventualmente esta a razão por que a transição a 1.660 eV não é observada em Abs.

Tanto a distribuição dos modos de vibração deduzida, como a dureza do centro ( $\rho = 3$  Pa<sup>-1</sup>), são idênticos aos de um outro centro de absorção, com LZF a 1.693 eV associado a complexos de Ni, N e lacunas. Uma possível estrutura que possua as características descritas será constituída por um átomo de Ni ou C em posição intersticial num ambiente octaédrico em que os quatro átomos de C, em seu redor, contidos no plano [110], tenham sido substituídos por átomos de N. Esta hipótese carece de confirmação e por EPR não foram observados, nestes diamantes, centros de simetria  $C_2$ .

Estudou-se também a banda de absorção com LZF a 2.429 eV bem como a sua relação com o centro anterior. Os resultados das experiências de absorção sob compressão uniaxial mostraram que o comportamento da LZF corresponde ao esperado para uma transição entre estados  $A_1$  e  $B_1$  (ou  $A_2$  e  $B_2$ ), num defeito de simetria rômica I (grupo pontual  $C_{2v}$ ). O parâmetro de dureza é 3.5 Pa<sup>-1</sup>, pelo que se pode considerar que não é um centro duro, de valor idêntico ao obtido para outros centros devidos a defeitos que envolvem um átomo de Ni, associado ao azoto ou a uma lacuna.

A banda vibrónica exhibe o acoplamento dos estados electrónicos a um modo dominante à energia de 49 meV e o factor de Huang-Rhys medido foi de  $S_{HR}=2.2$ . A forma desta banda foi reconstruída admitindo acoplamento linear ao modo dominante e usando o valor de  $S_{HR}$  medido. A presença do modo quase localizado a 49 meV sugere que o Ni entra na composição química do centro onde ocorre a absorção.

Investigou-se a relação entre esta absorção e a emissão a 1.660 eV. Os espectros de PLE monitorando nesta emissão são idênticos ao espectro de absorção a 2.429 eV, sugerindo que ambas ocorrem no mesmo centro. No entanto como as transições têm origem em defeitos de simetria distinta, este não deverá ser o caso. Para conciliar os resultados experimentais obtidos sugere-se que os dois centros envolvidos nestas transições, se formam na vizinhança um do outro durante o processo de recozimento e que ocorre uma transferência de energia de excitação de um para o outro.

A presença de Ni parece ser uma constante em todos os centros estudados. Dos resultados experimentais não é possível inferir claramente se outras impurezas, como o azoto, ou defeitos nativos, como a lacuna, estão também presentes nos referidos centros. Para um esclarecimento cabal desta questão será porventura necessário realizar experiências com amostras crescidas com isótopos de N em diferentes concentrações e medir os desvios isotópicos associados. Dada a largura das linhas de zero fonões das bandas consideradas e os valores muito baixos dos desvios isotópicos previamente medidos em diamante, são experiências que se afiguram à partida complicadas.

Para correlacionar os centros ópticos com os centros observados em EPR será também importante realizar experiências de ODMR.

É sabido que a distribuição, tanto em quantidade como em forma, do azoto presente nas amostras não é homogénea, variando fortemente de sector para sector de crescimento. Para um melhor esclarecimento dos mecanismos que ocorrem durante e paralelamente ao processo de agregação do azoto e que são responsáveis pela observação de variados centros ópticos e magnéticos em diamantes sintéticos com elevada concentração de azoto, poderá ser também importante obter informação de espectroscopia óptica resolvida espacialmente.



## Bibliografia

- [1] Donald W. Olson in Gemstones: US Geological Survey Minerals Yearbook (2003) 30.4
- [2] S. Tennant, Phil. Trans. R. Soc. Lond. **A 87** (1797) 123
- [3] D.D. Wagman, W.H.E. Evans, V.B. Parker, R.H. Schum and I. Halow, J. Phys. Chem. Ref Data (USA) **11 Sup. 2** (1982) 83
- [4] F.P. Bundy, J. Geophys. Res. **85** (1980) 6930
- [5] H.O. A. Meyer in Mantle Xenoliths, Ed. P.H. Nixon (Wiley, Chichester, 1987)
- [6] F. Ward in Diamonds (Gem Book Publishers, Bethesda, 1998)
- [7] Lois Van Wagner in Crystals: More Than Meets the Eye (<http://www.cis.yale.edu/ynhti/pubs/A5/vanwagner.html>)
- [8] R. Mykolajewycz, J. Kalnajs, and A. Smakula, J. Appl. Phys. **35 6** (1964) 1773-1778
- [9] J.W. Harris, Ind. Diamond Rev. **28** (1968) 458
- [10] Donald W. Olson, U.S. Geological Survey Minerals Yearbook (2000) 24.4
- [11] Gordon Davies, Journal of Phys. C: Solid State Phys. **12** (1979) 2551-2566
- [12] H. Kanda and T. Sekine, in Properties and Growth of Diamond, Data Rev. Ser. 9 (INSPEC, London, 1994) 403-426
- [13] H. Kanda and T. Sekine in Properties, Growth and Applications of Diamond, Ed. M. H. Nazaré and A. J. Neves (INSPEC, London, United Kingdom, 2000) 247
- [14] H.M. Strong, R.E. Hanneman, J. Chem. (USA) **46** (1967) 3668-3676
- [15] W.G. Eversole, United States Patent Office (1958) 3030187-188
- [16] J.C. Angus, H. C. Will, W. S.Stanko, J. Appl. Phys. **39** (1968) 2915
- [17] Paul W. May, Phil. Trans. R. Soc. Lond. **A 358** (2000) 473-495
- [18] Jan Isberg, J. Hammersberg, E. Johansson, T. Wikstrom, D.J. Twitchen, A.J. Whitehead, S.E. Coe and G.A. Scarsbrook, Science **297** (2002) 1670-1672
- [19] Long-Wei Yin, Mu-Sen Li, Zhao-Yin Hao and Jiong-Fa Zhang, Journal of Phys. D **34** (2001) L57-L60
- [20] X. Jia, H. Kagi, S. Hayakawa, M. Wakatsuki and Y. Gohshi in Advances in New Diamond Science and Technology ed. S. Saito, N. Fujimori, O. Fukunaga, M. Kamo, K. Kobashi, and M. Yoshikawa (Tokyo: MY, 1994)

- [21] Hugh O. Pierson in Handbook Of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes: Properties, Processing and Applications (Park Ridge, New Jersey, U.S.A., Noyes Publications, 1993)
- [22] Simon C. Lawson, H. Kanda, K. Watanabe, I. Kiflawi, Y. Sato and A.T. Collins, J. Appl. Phys. **79** **8** (1996) 1-10
- [23] D.J. Twitchen, J.M. Baker and M.E. Newton, Physical Review B **61** **1** (2000) 9-11
- [24] R.M. Chrenko, Physical Review B **10** (1973) 4560
- [25] A.T. Collins and A.W.S. Williams, Journal of Phys. C: Solid State Phys. **4** (1971) 1789-1800
- [26] Klaus Thonke, Semicond. Sci. Technol. **18** (2003) S20–S26
- [27] R.C. Burns, V. Cvetkovic, C.N. Dodge, D.J.F. Evans, M-L. T. Rooney, P.M. Spear and C.M. Welbourn, Journal of Crystal Growth **104** (1990) 257-279
- [28] R.M. Chrenko, Nature (Phys. Sci.) **229** (1971) 165-167
- [29] R. Jones, J.E. Lowther and J. Goss, Appl. Phys. Lett. **69** **17** (1996) 2489-2491
- [30] S. Koizumi, M. Kamo, Y. Sato, H. Ozaki and T. Inuzuka, Appl. Phys. Lett. **71** (1997) 1065
- [31] Minoru Akaishi, H. Kanda and S. Yamaoka, Science **259** (1993) 1592
- [32] M. Akaishi, H. Kanda and S. Yamaoka, Journal of Crystal Growth **104** (1990) 578
- [33] H. Sternschulte, K. Thonke, R. Sauer and S. Koizumi, Physical Review B **59** **20** (1999) 12924-12927
- [34] J. Isoya, H. Kanda, M. Akaishi, Y. Morita and T. Ohshima, Diamond and Related Materials **6** (1997) 356-60
- [35] Hisao Kanda and Kenji Watanabe, phys. stat. sol. (a) **201** **11** (2004) 2414–2418
- [36] A. Aleksov, A. Denisenko, M. Kunze, A. Vescan, A. Bergmaier, G. Dollinger, W. Ebert and E. Kohn, Semicond. Sci. Technol. **18** (2003) S59–S66
- [37] Amanda Yarnell, Chemical & Engineering News **82** **5** (2004) 28-29
- [38] Amanda Yarnell, Chemical & Engineering News **82** **5** (2004) 26-31
- [39] Joshua Davis, Wired 11.09 (2003)
- [40] V.A. Nadolinny and A. P. Yelisseyev, Diamond and Related Materials **3** (1994) 17-21
- [41] V. Nadolinny, A. Yelisseyev, O.P. Yuryeva and B.N. Feigelson, Appl. Magn. Reson. **12** (1997) 543-554
- [42] V.A. Nadolinny, A.P. Yelisseyev, J.M. Baker, M.E. Newton, D.J. Twicthen, S.C. Lawson, O.P. Yuryeva and B.N. Feigelson, J. Phys.: Condens. Matter **11** (1999) 7357-7376

- [43] Simon C. Lawson and Hisao Kanda, J. Appl. Phys. **73** **8** (1993) 3967-3973
- [44] J.R. Rabeau, Y.L. Chin, S. Prawer, F. Jelezko, T. Gaebel and J. Wrachtrup, Appl. Phys. Lett. **86** (2005) 131926
- [45] J. Ihm, S.G. Louie and M.L. Cohen, Physical Review B **17** **2** (1978) 769-775
- [46] M. Born and J.R. Oppenheimer, Ann. d. Phys. **84** (1927) 457
- [47] Leonard I. Schiff in Quantum Mechanics 3rd ed. (Auckland, McGraw.hill Book Company, 1968)
- [48] M. Born and T. Von Karman, Z. Phys. **13** (1912) 297
- [49] Claude A. Klein, T.M. Hartnett and C.J. Robinson, Physical Review B **45** **22** (1992) 12854-12863
- [50] W. Windl, P. Pavone, K. Karch, O. Schutt and D. Strauch, Physical Review B **48** **5** (1993) 3164-3170
- [51] C. Patel, W.F. Sherman and G.R. Wilkinson, Journal of Phys. C:Solid State Phys. **17** (1984) 6063
- [52] J.L. Warren, J.L. Yarnell, G. Dolling and R.A. Cowley, Physical Review **158** **3** (1967) 805-808
- [53] S.A. Solin and A.K. Ramdas, Physical Review B **1** (1970) 1687
- [54] A. Einstein, Phys. Z. **18** (1917) 121
- [55] E.U. Condon and P.M. Morse in Quantum Mechanics (New York: McGraw-Hill, 1929)
- [56] K. Huang and A. Rhys, Proc. R. Soc. London **A 204** (1950) 406-424
- [57] G. Davies, Rep. Prog. Phys. **44** (1981) 788-830
- [58] G. Davies, Journal of Phys. C: Solid State Phys. **3** (1970) 2474-2486
- [59] J. Harrison, M.J. Sellars and N.B. Manson, Diamond and Related Materials **15** (2006) 586–588
- [60] D.B. Fitchen in Physics of color centers ed. W. Beall Fowler (New York and London: Academic Press, 1968) 293-350
- [61] A.A. Maradudin, Solid State Phys. **18** (1966) 273-420
- [62] A.A. Kaplyanskii, Optical Spectroscopy **16** (1964) 329-337
- [63] A.A. Kaplyanskii, Optical Spectroscopy **7** (1959) 406-409
- [64] A.A. Kaplyanskii, Optical Spectroscopy **16** (1964) 557-565
- [65] K. Mohammed, G. Davies and A.T. Collins, Journal of Phys. C: Solid State Phys. **15** (1982) 2779-2788
- [66] A.E. Hugues and W.A. Runciman, Proc. Phys. Soc. **90** (1967) 827-838

- [67] G. Davies and M. H. Nazaré, Journal of Phys. C: Solid State Phys. **13** (1980) 4127-4136
- [68] I.K. Ludlow, Journal of Phys. C: Solid State Phys. **ser. 2 1** (1968) 1194-1204
- [69] O. Reinkoker, Ann. Phys. (Germany) **34** (1911) 342
- [70] S.R. Boyd, I. Kiflawi and G.S. Woods, Phil. Mag B **69** (1994) 1149-53
- [71] S.R. Boyd, I. Kiflawi and G.S. Woods, Phil. Mag B **72** (1995) 351-361
- [72] S.C. Lawson, D. Fisher, D.C. Hunt and M.E. Newton, J. Phys.: Condens. Matter **10** (1998) 6171-6180
- [73] W.V. Smith, P.P. Sorokin, I.L. Gelles and G.J. Lasher, Physical Review **115** (1959) 1546
- [74] L.A. Shu'zman, I.M. Zaritskii and G.A. Podzyareí, Sov. Physics-Solid State **8** (1967) 1842
- [75] J.H.N. Loubser and W.P. van Ryneveld, Br. J. Appl. Phys. **18** (1967) 1029
- [76] R.P. Messmer and G.D. Watkins, Physical Review B **7 6** (1973) 2568-2590
- [77] G.B. Bachelet, G.A. Baraff and M. Schluter, Physical Review B **24 8** (1981) 4736-4744
- [78] S.J. Breuer and P.R. Briddon, Physical Review B **53 12** (1996) 7819-7822
- [79] S.A. Kajihara, A. Antonelli, J. Bernholc and R. Car, Physical Review Letters **66** (1991) 2010
- [80] I. Samoilovich, G.N. Bezrukov and V.P. Butuzov, Sov. Phys. Dokl. **19** (1975) 409-410
- [81] P.R. Briddon, R. Jones and M.I. Heggie, Materials Science Forum **83 7** (1991) 457-462
- [82] Simon C. Lawson and Hisao Kanda, J. Appl. Phys. **73 8** (1993) 3967-3973
- [83] W.A. Runciman and T. Carter, Solid State Communications **9** (1971) 315-317
- [84] C.D. Clark, R.W. Ditchburn and H.B. Dyer, Proc. R. Soc. London **A 234** (1956) 363-
- [85] A.T. Collins, Journal of Phys. C:Solid State Phys. **13** (1980) 2641-2650
- [86] G.S. Woods, Phil. Mag B **50** (1984) 673
- [87] G.S. Woods and A.T. Collins,, J. Phys. C **15** (1982) L949
- [88] A.T. Collins, H. Kanda and G.S. Woods, Journal of Phys. C:Solid State Phys. **21** (1988) 1363-1377
- [89] I. Kiflawi, Alison Mainwood, H. Kanda and D. Fisher, Physical Review B **54 23** (1996) 16719-16726
- [90] J. Koppitz, O.F. Schirmer, M. Seal, Journal of Phys. C:Solid State Phys. **19** (1986) 1123-1133
- [91] M.H.V.C. Nazaré and A.J.T. das Neves, Journal of Phys. C: Solid State Phys. **20** (1987) 2713-2722
- [92] H.B. Dyer, F.A. Raal, L. du Preez and J.H.N. Loubser, Phil. Mag. **11** (1965) 763-774
- [93] R.M. Chrenko, H.M. Strong and R.E. Tuft, Phil. Mag. **23** (1971) 313

- [94] G.S. Woods, J.A. van Wyk and A.T. Collins, *Phil. Mag.* **62** (1990) 589-595
- [95] I. Kiflawi, A.E. Mayer, P.M. Spear, J.A. Van Wyk and G.S. Woods, *Phil. Mag B* **69** **6** (1994) 1141-1147
- [96] R.G. Farrer, *Solid State Communications* **7** (1969) 685-688
- [97] L.A. Vermeulen and R.G. Farrer in *Diamond Research* (Industrial Diamond Information Bureau, London, 1975) 18-23
- [98] J. Walker, *Rep. Prog. Phys.* **42** (1979) 1605-1656
- [99] J. Rosa, M. Vanecek, M. Nesladek and L.M. Stals, *Diamond and Related Materials* **8** (1999) 721-724
- [100] N.V. Surovtsev, I.N. Kupriyanov, V.K. Malinovsky, V.A. Gusev and Yu N Pal'yanov, *J. Phys.: Condens. Matter* **11** (1999) 4767-4774
- [101] A.T. Collins, *Diamond and Related Materials* **9** (2000) 417-423
- [102] Gordon Davies, *Journal of Phys. C:Solid State Phys.* **9** (1976) L537-L542
- [103] R. Jones, P.R. Briddon and S. Oberg, *Philos. Mag. Lett.* **66** (1992) 67-74
- [104] W. Kaiser and W.L. Bond, *Physical Review B* **115** **4** (1959) 857-863
- [105] E.C. Lightowlers and P.J. Dean in *Diamond Research* (Industrial Diamond Information Bureau, London, 1964) 21-25
- [106] G.S. Woods, G.C. Purser, A.S.S. Mtinkulu and A.T. Collins, *J. Phys. Chem. Solids* **51** **10** (1990) 1191-1197
- [107] Robert Robertson, J.J. Fox, and A.E. Martin, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* **A 232** (1934) 463-535
- [108] G.B.B.M. Sutherland, D.E. Blackwell and W. G. Simeral, *Nature* **174** (1954) 901-904
- [109] G. Davies, *Chemistry and Physics of Carbon* (1977)
- [110] G. Davies and M.H., *Proc. R. Soc. London* **A 365** (1979) 75-94
- [111] P. Denham, E.C. Lightowlers and P.J. Dean, *Physical Review* **161** **3** (1977) 762-768
- [112] Gordon Davies, *Physica B Condensed Matter* **273-274** (1999) 15-23
- [113] G. Davies in *Diamond Research* (Industrial Diamond Information Bureau, London, 1972) 21-30
- [114] E.A. Burgemeister, *Journal of Phys. C:Solid State Phys.* **13** (1980) L963-L968
- [115] F.A. Raal, *Proc. Phys. Soc.* **74** (1965) 647-649
- [116] P.A. Crowther and P.J. Dean, *J. Phys. Chem. Solids* **28** (1967) 1115-1136
- [117] D.R. Wight and P.J. Dean, *Physical Review* **154** (1967) 689-696
- [118] P.J. Dean and J.C. Male, *Proc. R. Soc. London* **277** 1370 (1964) 330-347

- [119] G. Davies and I. Summersgill in in Diamond Research (Industrial Diamond Information Bureau, London, 1973) 6-15
- [120] G. Davies, S.C. Lawson, A.T. Collins, A. Mainwood and S.J. Sharp, Physical Review B **46** **20** (1992) 13157-13170
- [121] G. Davies and M.F. Hamer, Proc. R. Soc. London **A 348** (348) 285-298
- [122] D.P. Erchak, R.B Gelfand, N.M. Penina, V.F. Stelmakh, V.P. Tolstykh, A.G. Ulyashin, V.S. Varichenko and A.M. Zaitsev, phys. stat. sol. (a) **121** **1** (1990) 63-72
- [123] Alan T Collins and Cheng-Han Ly, J. Phys.: Condens. Matter **14** (2002) L467-L471
- [124] P.J. Fallon, L.M. Brown, J.C. Barry and J. Bruley, Philos. Mag. A **72** **1** (1995) 21-37
- [125] Gordon Davies, Journal of Phys. C:Solid State Phys. **5** (1972) 2534-2542
- [126] Y. Mita, Y. Nisida, K. Suito, A. Onodera and S. Yazu, J. Phys.: Condens. Matter **2** (1990) 8567-8574
- [127] A. Mainwood, Physical Review B **49** **12** (1994) 7934-40
- [128] R. Jones, V.J.B. Torres, P.R. Briddon and S. Oeberg, Materials Science Forum **143-7** (1994) 45-50
- [129] J.H.N. Loubser and J.A. van Wyk, Rep. Prog. Phys. **41** (1978) 1201-1248
- [130] G. Davies, C.M. Welbourn and J.H.N. Loubser in Diamond Research (Industrial Diamond Information Bureau, London, 1978) 23-30
- [131] J.A. van Wyk, Journal of Phys. C:Solid State Phys. **15** (1982) L981-L983
- [132] J.E. Lowther, J. Phys. Chem. Solids **45** **2** (1984) 127-131
- [133] J.P. Goss, R. Jones, and S.J. Breuer, P.R. Briddon and S. Öberg, Physical Review Letters **77** **14** (1996) 3041-3044
- [134] R. Jones, J.P. Goss, P.R. Briddon and S. Oberg, Physical Review B **56** **4** (1997) R1654-R1956
- [135] R.J. Elliott, Proc. Phys. Soc. **76** (1960) 787-791
- [136] A.R. Lang, Proc. Phys. Soc. **84** (1964) 871-876
- [137] J. Bruley, Philos. Mag. Lett. **66** **1** (1992) 47-56
- [138] I. Kiflawi, J. Bruley, W. Luyten and G.V. Antendeloo, Phil. Mag B **78** **3** (1998) 299-314
- [139] E.V. Sobolev, S.V. Lenskaya and V.I. Lisoivan, Journal of Structural Chemistry **9** **6** (1969) 917-920
- [140] T. Evans and P. Rainey, Proc. R. Soc. London **344** **1636** (1975) 111-130
- [141] S. Desgreniers, Y.K. Vohra and A.L. Ruoff, Solid State Communications **70** **7** (1989) 705-708

- [142] D.R. Wight, P.J. Dean, C. Lightowlers and C.D. Mobsby, *Journal of Luminescence* **4** (1971) 139-193
- [143] G.S. Woods, I. Kiflawi, H. Kanda and T. Evans, *Phil. Mag B* **67 5** (1993) 651-658
- [144] R.M. Chrenko, R.E. Tuft, and H.M. Strong, *Nature* **271** (1977) 141-144
- [145] A. T. Collins, *Journal of Phys. C:Solid State Phys.* **11** (1978) L417-L422
- [146] T. Evans and Zengdu Qi, *Proc. R. Soc. London A* **381** (1982) 159-178
- [147] M.R. Brozel, T. Evans and R.F. Stephenso, *Proc. R. Soc. London* **361 1704** (1978) 109-127
- [148] A.T. Collins, *Diamond and Related Materials* **8** (1999) 1455-1462
- [149] I. Kiflawi, H. Kanda, D. Fisher and S.C. Lawson, *Diamond and Related Materials* **6** (1997) 1643-1649
- [150] I. Kiflawi, H. Kanda and A. Mainwood, *Diamond and Related Materials* **7** (1998) 327-332
- [151] D. Fisher and S.C. Lawson, *Diamond and Related Materials* **7** (1998) 299-304
- [152] G. Davies, A.J. Neves and M.H. Nazaré, *Europhysics Letters* **9** (1989) 47
- [153] A.T. Collins, *Diamond and Related Materials* **1** (1992) 457
- [154] A.T. Collins, H. Kanda and R. C. Burns, *Phil. Mag B* **61 5** (1990) 797-810
- [155] A.T. Collins, *J. Phys.: Condens. Matter* **1** (1989) 439-450
- [156] J. Isoya, H. Kanda and Y. Uchida, *Physical Review B* **42 16** (1990) 9843-9852
- [157] J.H.N. Loubser and W.P. van Ryneveld, *Nature* **211** (1966) 517
- [158] I. Samoilovich, G.N. Bezrukov and V.P. Butuzov, *JETP Lett* **14** (1971) 379
- [159] J. Isoya, H. Kanda, J.R. Norris, J. Tang and M.K. Bowman, *Physical Review B* **41** (1990) 3905
- [160] G.W. Ludwig and H.H. Woodbury, *Physical Review Letters* **5 3** (1960) 98-100
- [161] A.T. Collins and P.M. Spear, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **15** (1982) L183-L187
- [162] A.T. Collins, H. Kanda, J. Isoya, C.A.J. Ammerlaan and J.A. van Wyk, *Diamond and Related Materials* **7** (1998) 333-338
- [163] José Carlos Fontes das Neves Lopes, *Tese de Doutorado* (Universidade de Aveiro, 1999)
- [164] M.H. Nazaré, L. Rino and H. Kanda, *Materials Science Forum* **196-201** (1995) 73-78
- [165] R.N. Pereira, W. Gehlhoff, N.A. Sobolev, A.J. Neves and D. Bimberg, *J. Phys.: Condens. Matter* **13** (2001) 8957-8964

- [166] J.P. Goss, P.R. Briddon, R. Jones and S. Oberg, J. Phys.: Condens. Matter **16** (2004) 4567-4578
- [167] U. Gerstmann, M. Amkreutz and H. Overhof, phys. stat. sol. (b) **217** (2000) 665
- [168] S.C. Lawson, H. Kanda and M. Sekita, Phil. Mag B **68** **1** (1993) 39-46
- [169] A.T. Collins and P.M. Spear, Journal of Phys. C:Solid State Phys. **16** (1983) 963-973
- [170] M.H. Nazaré, A.J. Neves and G. Davies, Physical Review B **43** **17** (1991) 14196-14205
- [171] P.W. Mason, F.S. Ham and G.D. Watkins, Physical Review B **60** **8** (1999) 5417-5428
- [172] L. Paslovsky and J.E. Lowther, Journal of Phys. C:Solid State Phys. **4** (1992) 775-784
- [173] J.M. Baker, J. Phys.: Condens. Matter **15** (2003) S2929–S2940
- [174] R.N. Pereira, W. Gehlhoff, A.J. Neves, N.A. Sobolev, L. Rino and H. Kanda, J. Phys.: Condens. Matter **15** (2003) S2941–S2949
- [175] J. Goss, A. Resende, R. Jones, S. Oberg and P.R. Briddon, Materials Science Forum **196-201** (1995) 67-71
- [176] K. Iakoubovskii, Physical Review B **70** (2004) 205211
- [177] R. Larico, L.V.C. Assali, W.V.M. Machado and J.F. Justo, Appl. Phys. Lett. **84** **5** (2004) 720-722
- [178] R. Larico, W.V.M. Machado, L.V.C. Assali and J.F. Justo, Diamond and Related Materials **14** (2005) 380– 382
- [179] J.E. Lowther, Physical Review B **51** **1** (1995) 91-96
- [180] R N. Pereira, W. Gehlhoff, A.J. Neves and N.A. Sobolev, J. Phys.: Condens. Matter **15** (2003) 2493-2505
- [181] A.J. Neves, R. Pereira, N.A. Sobolev, M.H. Nazaré, W. Gehlhoff, A. Naeser and H. Kanda, Diamond and Related Materials **9** (2000) 1057-1060
- [182] A.J. Neves, R. Pereira, N.A. Sobolev, M.H. Nazaré, W. Gehlho, A. Naser, H. Kanda, Physica B **273-274** (1999) 651-654
- [183] R.N. Pereira, A.J. Neves, W. Gehlhoff, N.A. Sobolev, L. Rino and H. Kanda, Diamond and Related Materials **11** (2002) 623-626
- [184] Rui N. M. Pereira, Tese de Doutoramento (Universidade de Aveiro, 2002)
- [185] V.A. Nadolinny, J.M. Baker, M.E. Newton and H. Kanda, Diamond and Related Materials **11** (2002) 627-630
- [186] M.H. Nazaré and L.M. Rino, Materials Science & Engineering **B21** (1993) 329-332
- [187] K. Iakoubovskii and A.T. Collins, J. Phys.: Condens. Matter **16** (2004) 6897–6906



- [188] E. Pereira, L. Pereira, D.M. Hofmann, W. Stadler, and B.K. Meyer, *Radiation Effects & Defects in Solids* **135** (1995) 143-148
- [189] E. Pereira, L. Santos, L. Pereira, D. M. Hofmann, P. Christmann, W. Stadler, and B.K. Meyer, *Diamond and Related Materials* **4** (1994) 53-58
- [190] M.H. Nazaré, P.W. Mason, G.D. Watkins, and H. Kanda, *Physical Review B* **51** **1** (1995) 16741
- [191] I.N. Kupryanov, V.A. Gusev, Yu. M. Borzdov, A.A. Kalinin and Yu. N. Pal'yanov, *Diamond and Related Materials* **8** (1999) 1301-1309
- [192] A.M. Zaitsev in *Optical properties of diamond - A data handbook* (Berlin, Germany: Springer-Verlag GmbH, 2001)
- [193] A.P. Yelisseyev and V.A. Nadolinny, *Diamond and Related Materials* **4** (1995) 177-185
- [194] A. Yelisseyev, S. Lawson, I. Sildos, A. Osvet, V. Nadolinny, B. Feigelson, J.M. Baker, M. Newton and O. Yuryeva, *Diamond and Related Materials* **12** (2003) 2147-2168
- [195] S.C. Lawson and H. Kanda, *Diamond and Related Materials* **2** (1993) 130-135
- [196] A.G. Smith, K. Johnston, A.T. Collins, G. Davies and A. Mainwood, *Diamond and Related Materials* **12** (2003) 495-498
- [197] A.J. Neves, M.H. Nazare, J.C. Lopes and H. Kanda, *Physica B Condensed Matter* **273-274** (1999) 636-639
- [198] A. Osvet, A.P. Yelisseyev, B.N. Feigelson, N.A. Mironova and I. Sildos, *Radiation Effects & Defects in Solids* **146** (1998) 339-348
- [199] L. Rino, A.J. Neves and H. Kanda, *Physica B* **340-342** (2003) 94-98
- [200] L. Rino, A.J. Neves and H. Kanda, *Diamond and Related Materials* **14** (2005) 383-388
- [201] J.H. Crawford, L.M. Slifkin (Eds.) in *Point Defects in Solids*, vol. 1 (New York and London, Plenum Press, 1972)
- [202] James E. Shigley, *Elements* **1** **2** (2005) 101-104
- [203] G. Davies in *Chemistry and Physics of Carbon Vol. 13*, Ed. P. W. Philips and P. A. Turner (New York, Marcel Dekker, 1977) 1-143
- [204] S. Satoh, I-I Sumiya, K. Tsuji and S. Yazu in *Science and Technology of New Diamonds* Ed. S. Saito, O. Fukunaga, Y. Yoshokawa (KTK Science Publications. Tokyo 1990) 351
- [205] V.G. Vins, *Diamond and Related Materials* **13** (2004) 732-735
- [206] Robert D. Larrabee, *Journal of the Optical Society of America* **49** **6** (1959) 619-625
- [207] S.C. Lawson, G. Davies, A.T. Collins and A. Mainwood, *J. Phys.: Condens. Matter* **4** (1992) 3439-3452

- [208] E.V. Sobolev, V.E. Il'in and O.P. Yur'eva, Sov. Physics-Solid State **11** **5** (1969) 938-943
- [209] John Walker, Journal of Phys. C:Solid State Phys. **10** (1977) 3031-3037
- [210] I.I. Vlasov, V.G. Ralchenko and V.I. Konov, phys. stat. sol. (a) **2** (2001) 221-226
- [211] H. Kanda and X. Jia, Diamond and Related Materials **10** (2001) 1665-1669
- [212] G. Davies, M.H. Nazaré and M.F. Hamer, Proc. R. Soc. London **A** **351** (1976) 245-265
- [213] A.T. Collins and M. Stanley, Journal of Phys. D **18** (1985) 2537-2545
- [214] A.M. Zaitsev, Physical Review B **61** **19** (2000) 12909-12922
- [215] B. Dischler, W. Rothmund, C. Wild, R. Locher, H. Biebl and P. Koidl, Physical Review B **49** **3** (1994) 1685-1689
- [216] A. Abragam and B. Bleaney in Paramagnetic Resonance of Transition Metal Ions (Oxford University Press, Oxford, United Kingdom, 1970)
- [217] A.A. Gippius, V.S. Vavilov, A.M. Zaitsev and B.S. Zhahupbekov, Physica B Condensed Matter **116** **1-3** (1982) 187-192
- [218] Michael Tinkham in Group Theory and Quantum Mechanics (New York: McGraw-Hill Book Company)
- [219] D.C. Hunt, D.J. Twitchen, M.E. Newton, J.M. Baker, T.R. Anthony, W.F. Banholzer and S.S. Vagarali, Physical Review B **61** **6** (2000) 3863-3875
- [220] D.M. Hofmann, M. Ludwig, P. Christmann, D. Volm, B.K. Meyer, L. Pereira, L. Santos and E. Pereira, Physical Review B **50** (1994) 17618-17620
- [221] G. Davies, E.C. Lightowlers, M. Stavola, K. Bergman and B. Svensson, Physical Review B **35** **6** (1987) 2755-2766
- [222] A. Grinvald and I.Z. Steinberg, Anal. Biochem **59** (1974) 583-593
- [223] Joseph R. Lakowicz in Principles of Fluorescence Spectroscopy 2nd Ed. (New York, Kluwer Academic/Plenum Publishers, 1999)
- [224] M.E. Newton, J.M. Baker and D.J. Twitchen in Properties, Growth and Applications of Diamond, Ed. M. H. Nazaré and A. J. Neves (INSPEC, London, United Kingdom, 2000)
- [225] Yu. Borzdov , Yu. Pal'yanov , I. Kupriyanov , V. Gusev , A. Khokhryakov , A. Sokol and A. Efremova, Diamond and Related Materials **11** (2002) 1863
- [226] H. Kanda, M. Akaishi and S. Yamaoka, Diamond and Related Materials **8** (1999) 1441
- [227] Z.Z. Liang, X. Jia, H.A. Ma, C.Y. Zang, P.W. Zhu, Q.F. Guan and H. Kanda, Diamond and Related Materials **14** (2005) 1932